

SÉRIE A, N° 1750

N° D'ORDRE :

2616

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice DODÉ

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DES OXYDES
DE L'AZOTE SUR L'IODURE DE POTASSIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Octobre 1937** devant la Commission d'examen.

17 NOV 1937
MM. GEORGES URBAIN..... *Président.*

PAUL JOB..... }
FRANCIS PERRIN..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1937

SÉRIE A, N° 1750

N° D'ORDRE :

2616

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice DODÉ

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DES OXYDES
DE L'AZOTE SUR L'IODURE DE POTASSIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Octobre 1937** **devant la Commission d'examen.**

MM. GEORGES URBAIN..... *Président.*

PAUL JOB..... } *Examinateurs*
FRANCIS PERRIN..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires

H. LEBESGUE.	FREUNDLER.	MARCHIS.
A. FERNBACH.	AUGER.	VESSIoT.
Émile PICARD.	BLAISE.	PORTIER.
Léon BRILLOUIN.	DANGEARD.	MOLLIARD.
GUILLET.	LESPIEAU.	LAPICQUE.
PÉCHARD.		

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	ROBERT-LÉVY....	T Physiologie comparée.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
Charles FABRY....	T Enseignement de Physique.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Charles PÉREZ. .	T Zoologie.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	P. JOB.....	Chimie générale.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	PRENANT.....	Zoologie.
O. DUBOSQ.....	T Biologie maritime.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
A. MICHEL-LÉVY.	T Pétrographie.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	PÉRÈS.....	Mécan. théor. des fluides.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT.....	Physique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	Enseignement de Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
A. DUFOUR.....	T Physique (P. C. B.).	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON.....	Mathématiques générales.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique
		G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MES MAÎTRES

P. LEBEAU

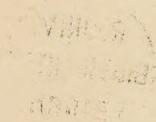
Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté de Pharmacie

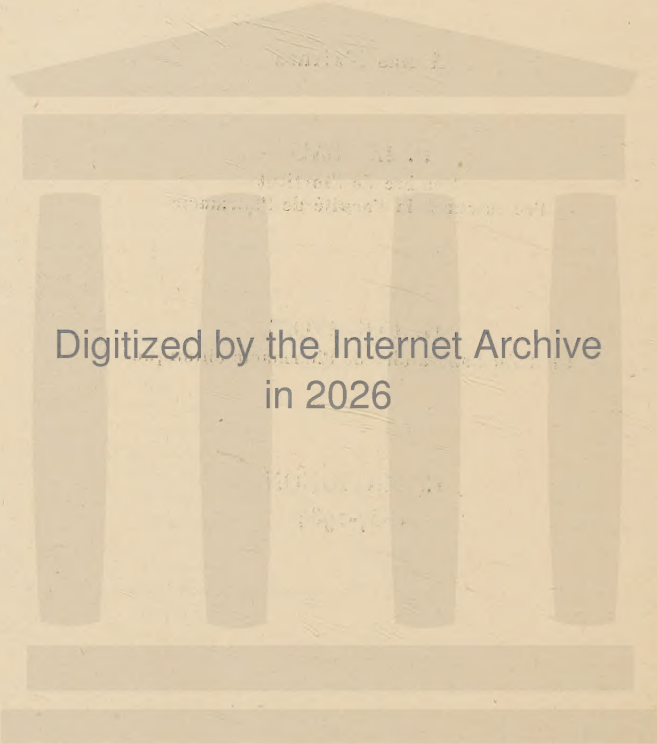
G. COURTOIS

Chef du Laboratoire de Pharmacie chimique

C. MATIGNON

1867-1934





Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DES OXYDES DE L'AZOTE SUR L'IODURE DE POTASSIUM

Par MAURICE DODÉ

INTRODUCTION

Ce travail trouve son origine dans les difficultés analytiques que j'ai rencontrées au cours de l'étude des produits de décomposition du perchlorate d'ammonium ⁽¹⁾.

Ayant soupçonné qu'il existait parmi ceux-ci des composés oxygénés du chlore, je fus en effet conduit à tenter de les caractériser en étendant aux mélanges complexes de vapeur d'eau, d'oxydes de l'azote, de chlore et éventuellement d'oxydes du chlore, la méthode classique employée pour leur dosage en présence de chlore libre. On sait que celle-ci repose sur l'emploi d'une solution d'iodure de potassium ; il me fallait donc connaître tout d'abord le comportement d'une telle solution vis-à-vis des vapeurs nitreuses. Je m'aperçus alors que cette question avait été à peine effleurée, et que l'on ne connaissait rien des réactions susceptibles d'avoir lieu par voie sèche, soit entre les oxydes de l'azote et les halogénures, soit inversement entre les halogènes et les sels oxygénés de l'azote.

Il peut paraître surprenant que l'étude d'une branche aussi

⁽¹⁾ Dodé, *C. R.*, 200 (1935), 63.

importante de la chimie des oxydes de l'azote n'ait pas encore été abordée, mais il faut se souvenir des paroles que Frémy ⁽¹⁾ prononçait en 1870 devant l'Académie des Sciences :

« La Chimie minérale, trop délaissée aujourd'hui, offre cependant encore aux chimistes des sujets de recherche nombreux et intéressants. Les questions de chimie élémentaire que l'on croit épuisées peuvent presque toujours être reprises utilement, et le corps qui paraît le mieux étudié présente souvent de grandes lacunes dans son histoire. »

J'ai suivi les conseils de ce vieux Maître et j'ai essayé d'apporter une première contribution à l'étude de ce domaine encore inexploré de la Chimie minérale.

Je m'étais tout d'abord proposé d'effectuer un travail général sur l'action mutuelle des oxydes de l'azote et des iodures alcalins et alcalino-terreux ; mais la complexité des réactions rencontrées m'obligea à limiter mes recherches et le présent mémoire traite seulement de l'action des vapeurs nitreuses sur un iodure particulier, celui de potassium.

L'étude que je vais exposer sera divisée en deux parties qui se rapporteront, l'une aux réactions qui ont lieu en phase aqueuse, l'autre à celles qui se produisent par voie sèche.

La première partie comprendra trois chapitres.

Avant d'aborder l'étude expérimentale, je discuterai les conclusions des deux seuls mémoires publiés sur ce sujet. Je serai ainsi amené à préciser la nature des composés qui peuvent prendre naissance et à montrer par là même les difficultés analytiques qui se présentent dans l'étude entreprise ; je décrirai ensuite les méthodes de dosages auxquels j'ai eu recours. Tout cela fera l'objet du premier chapitre.

Le second sera consacré à la détermination des équations chimiques susceptibles de représenter l'action du peroxyde d'azote sur les solutions d'iodure de potassium, puis à l'étude de l'évolution du phénomène global en fonction de la con-

(1) FRÉMY, *G. R.*, 70 (1870), 61.

centration de la solution d'iodure, de la température et de divers autres facteurs.

Le troisième chapitre aura trait à l'action du peroxyde d'azote sur les solutions d'iodure de potassium, en présence d'oxygène ou d'air. Je m'occuperai principalement de la quantité d'iode libéré.

La seconde partie, qui traitera de l'action des oxydes de l'azote sur l'iodure de potassium solide, comprendra seulement deux chapitres.

Le nitrite et le nitrate de potassium étant entièrement solubles l'un dans l'autre, même à l'état solide, les conditions d'équilibre du système chimique étudié ne peuvent être prévues par le simple emploi de la formule de Nernst, et je serai conduit à étudier dans le premier chapitre les conditions de possibilité d'une réaction hétérogène dans laquelle interviennent à la fois une phase gazeuse et une phase condensée mixte.

A la faveur des résultats ainsi obtenus, j'examinerai dans le deuxième chapitre quelles sont les réactions qui peuvent avoir lieu dans l'action des oxydes de l'azote sur l'iodure de potassium sec. Je décrirai ensuite les expériences qui ont été faites, puis je comparerai les résultats avec ceux que l'on avait prévus.

Je terminerai enfin ce mémoire en donnant un court résumé de l'ensemble de l'étude entreprise.

Ce m'est un devoir particulièrement agréable de dire tout ce que je dois, d'une part à M. le professeur P. Lebeau et à son collaborateur, M. G. Courtois, et d'autre part à C. Matignon.

C'est auprès des deux premiers de ces Maîtres qu'a commencé ma formation de chercheur. On sait avec quelle habileté et quel esprit critique exercés ils emploient les techniques les plus variées et je ne saurais dire à quel point les trois années que j'ai passées dans leur laboratoire m'ont été profitables. C'est à eux que je dois d'avoir compris combien

il est important de ne jamais s'éloigner de l'expérimentation. Je les prie d'accepter le témoignage de ma profonde reconnaissance et de ma respectueuse affection.

Par la suite, j'ai pu compléter mes connaissances théoriques et j'ai eu le bonheur de collaborer plusieurs années avec C. Matignon. Je ne pouvais avoir de meilleur Maître pour l'étude de la thermodynamique chimique vers laquelle mes goûts me portaient. Mais au moment où des conditions matérielles plus favorables m'ont permis de commencer ma thèse, ce Maître n'était plus là. Ce me serait une consolation de pouvoir penser qu'il n'aurait pas désavoué la seconde partie de mon travail qui est directement inspirée de son enseignement.

M. le professeur G. Urbain m'a fait l'honneur de bien vouloir présenter à l'Académie des Sciences quelques-unes des conclusions de cette étude. Je le prie d'agréer ici l'expression de ma bien vive reconnaissance.

Cette recherche a été effectuée au Laboratoire de Chimie minérale du Collège de France, alors que la Chaire était inoccupée. Je remercie l'Assemblée des professeurs qui nous a permis de conserver notre activité pendant cette période.

Au cours de ces années difficiles, notre sous-directeur, M. Henri Moureu, s'est consacré à la gestion du Laboratoire avec un dévouement et un succès qui lui ont permis de mettre largement à ma disposition tout ce qui m'était nécessaire pour mon travail. Je l'en remercie tout particulièrement.

Enfin, je ne saurais oublier que c'est le Comité Directeur de la Caisse Nationale des Sciences qui, en m'accordant une allocation de boursier, m'a permis de me consacrer entièrement à la recherche scientifique. Je le prie d'agréer l'expression de ma profonde reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE

ACTION DU PEROXYDE D'AZOTE SUR LES SOLUTIONS D'IODURE DE POTASSIUM

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉ ET DESCRIPTION DES MÉTHODES D'ANALYSE

Bien que l'on sache depuis fort longtemps que les vapeurs nitreuses attaquent l'iodure de potassium avec libération d'iode, nos connaissances sur ce sujet sont encore fort incomplètes ; je n'ai trouvé en effet que deux mémoires se rapportant à cette question et il me semble que l'on peut en critiquer fortement les conclusions.

Le premier a été publié par J. N. Pring en 1914 ⁽¹⁾. Celui-ci croit possible d'établir, par l'emploi d'iodure de potassium, une distinction entre le peroxyde d'azote et l'ozone, lorsque ceux-ci sont à l'état de très grande dilution dans l'air : l'action du peroxyde d'azote sur les solutions d'iodure de potassium produirait des quantités importantes d'iodates, alors que l'ozone n'en donnerait pas.

Mais à la lecture de ce mémoire, on s'aperçoit qu'il y a de très grandes chances pour que les iodates caractérisés par Pring soient en réalité des nitrites.

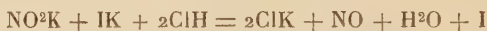
En effet, après avoir fait barboter dans une solution d'io-

(1) J. N. PRING, *Chem. News*, 109 (1914), 73.

dure de potassium de l'air contenant une petite proportion d'azotyle, Pring se contente de doser au thiosulfate, d'une part l'iode libéré directement par la réaction, d'autre part l'iode mis ultérieurement en liberté par acidification du milieu, et il admet comme évident que ce deuxième dosage lui donne la quantité d'iodate présent dans la solution.

Or, il avait constaté que le point final du titrage était très mal défini, la solution se recolorant graduellement une fois le dosage terminé, et il avait conclu lui-même à la présence d'acide azoteux dans la solution.

Mais alors, les nitrites et les iodates libérant tous les deux pareillement de l'iode dans leur action sur l'iodure de potassium en milieu acide :

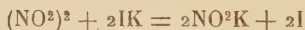


et



il n'avait évidemment plus du tout le droit de conclure à la présence d'iodates, sans mettre leur existence en évidence par d'autres essais, et je montrerai que ses conclusions sont en effet inexactes.

Le second mémoire est dû à Raschig et Prahl ⁽¹⁾. Guidés par certaines analogies existant entre les halogènes et le peroxyde d'azote, ces auteurs pensèrent que l'azotyle devait réagir directement sur l'iodure de potassium dissous suivant l'équation :



comparable à la réaction :



Les quelques expériences qu'ils firent pour s'en assurer montrent sans aucun doute que la réaction envisagée par eux joue un rôle important dans l'action de l'azotyle sur les solutions d'iodure de potassium. Mais ils conclurent en outre, d'après les résultats d'une seule de ces expériences, qu'une

⁽¹⁾ *Z. Angew. Chem.*, 42 (1929), 253.

partie du peroxyde d'azote s'hydrolysait au contact de la solution. Ils se sont appuyés pour cela sur le fait que la solution iodée obtenue, une fois décolorée par le thiosulfate, se recolorait spontanément à l'air, et sur ce que la quantité d'iode libéré dépassait de 10 o/o la valeur prévue.

Or, la recoloration est due en réalité à ce qu'ils ont effectué le titrage avec du thiosulfate ⁽¹⁾. Quant à la libération d'un excès d'iode, on ne peut en aucune façon l'expliquer par une hydrolyse de l'azotyle. Il suffit pour s'en convaincre d'écrire toutes les réactions capables de résulter de cette hydrolyse.

Me proposant de reprendre cette étude de l'action du peroxyde d'azote sur les solutions d'iodure de potassium, j'ai estimé qu'il était en premier lieu nécessaire d'effectuer l'analyse complète de la solution étudiée, en dosant séparément les différents composés qui se forment et en s'interdisant d'obtenir certains d'entre eux par différence.

J'indiquerai donc tout d'abord les différentes réactions que l'on pouvait envisager comme possibles, afin de préciser les constituants à doser éventuellement. Je décrirai ensuite le mode opératoire adopté pour effectuer l'absorption de l'azotyle par les solutions d'iodure et enfin les méthodes analytiques auxquelles j'ai eu recours pour déterminer la composition de la solution obtenue.

Examen des réactions possibles. — D'accord avec Raschig et Prahl, on doit envisager une action directe de l'azotyle sur l'iodure dissous :



(¹) A. BERTHOUD et W. E. BERGER (*J. Chim. Phys.*, 25 (1928), 542) ont en effet montré que l'oxydation du thiosulfate par l'iode s'accompagne d'une oxydation induite des nitrites avec formation d'acide iodhydrique, d'où la libération d'acide azoteux, lequel, en réagissant sur l'acide iodhydrique, amène la formation de nitrosyle :

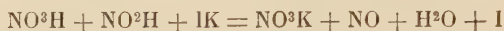


Ce nitrosyle s'oxydant au contact de l'air redonne peu à peu des vapeurs nitreuses qui réagissent à leur tour sur l'iodure de potassium, d'où bleuissement de la solution décolorée.

Comme on opère en solution, il faut également s'attendre à ce que le peroxyde d'azote subisse une hydrolyse :



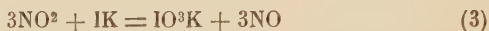
elle-même immédiatement suivie de l'action classique :



si bien que l'on arrive ainsi à la réaction globale :



Il est enfin possible qu'il se forme des iodates, selon la réaction :



On peut en vérité imaginer l'existence de beaucoup d'autres réactions dues à l'action du peroxyde d'azote sur les produits précédemment formés. Mais si l'on examine toutes les réactions secondaires vraisemblables, on voit qu'elles ne changent rien à la nature des composés obtenus.

En dehors des réactions que nous venons d'énumérer et qui ne provoquent pas de perte en azote salifiable, il faut encore, vue la grande endothermicité de la formation du nitrosyle, considérer comme possible toutes celles qui peuvent donner naissance à de l'azote. On sait par exemple que l'action de l'acide azoteux sur les solutions acides d'iodure de potassium produit toujours de petites quantités de ce gaz ⁽¹⁾.

En général d'ailleurs, les réactions de ce genre sont très peu importantes et nous verrons en effet qu'au moins 99 o/o du gaz dégagé étaient toujours absorbables par les solutions acides de sulfate ferreux. Je négligerai en conséquence les réactions de ce dernier type et, tout au moins pour l'instant, je considérerai seulement les réactions 1, 2 et 3.

Nous aurons donc à doser des nitrites, des nitrates, des

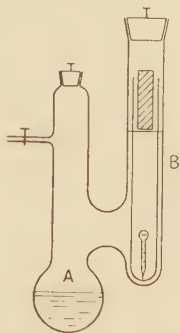
⁽¹⁾ LOMBARD, *Bull. Soc. Chim.*, **31** (1922), 161.

iodates, de l'iode et du nitrosyle se formant simultanément dans la même solution.

Description des expériences et dosage du nitrosyle. — Pour déterminer la quantité de nitrosyle dégagé, il semble que le plus simple soit d'effectuer la réaction dans le vide. On peut ainsi, après extraction du gaz, en mesurer directement le volume. On est en outre à l'abri de toute trace d'oxygène. En conséquence, les réactions ont été effectuées dans l'appareil représenté schématiquement figure 1. La

Fig. 1. — Action de l'azotyle sur les solutions d'iodure de potassium.

Le marteau de verre est retenu par une petite tige fine qui traverse le tube intérieur; celui-ci est à fond épais. A sa partie inférieure, il est en outre percé de larges trous, afin de permettre à l'azotyle de se répandre facilement dans l'appareil. Ceci permet également d'éviter que le marteau de verre ne soit projeté au moment de la rupture de l'ampoule.



solution d'iodure de potassium de concentration connue, qu'il est nécessaire de préparer avec de l'eau fraîchement bouillie, exempte de gaz carbonique ⁽¹⁾, est placée dans le ballon A. L'ampoule et le dispositif destiné à la briser sont introduits dans la tubulure B. On ferme avec des bouchons rodés légèrement graissés au moyen de vaseline épaisse, substance peu attaquée par le peroxyde d'azote, puis on fait le vide à la trompe à mercure.

La branche contenant la solution d'iodure est alors plongée dans un bain d'eau à la température choisie; lorsque l'on juge l'équilibre de température établi, on brise l'ampoule et on agite énergiquement la solution d'iodure, de façon à la maintenir autant que possible homogène et afin

(1) Le gaz carbonique attaque en effet les solutions mixtes d'iodures et de nitrites avec formation d'iode et de nitrosyle.

d'éviter tout échauffement local. La réaction est en effet très rapide et assez fortement exothermique. Comme elle s'accompagne toujours d'un dégagement de nitrosyle, qui gêne la diffusion de l'azotyle, il est néanmoins nécessaire de laisser les gaz en contact avec la solution pendant un certain temps, en agitant assez fréquemment. Lorsque la solution d'iodure de potassium est concentrée, une dizaine de minutes suffisent ; il faut par contre plus d'une heure si la teneur en iodure est inférieure à 10/100, car les réactions qui se passent en solution sont alors très lentes, du fait de la grande dilution des acides azotiques et azoteux formés.

Il n'y a plus alors qu'à extraire les gaz à la trompe à mercure. Le nitrosyle ainsi recueilli est humide ; il y a lieu d'en tenir compte lorsqu'on ramène son volume aux conditions normales (0°-760 mm. de mercure). Comme il importe de connaître très exactement ce volume, la mesure est tout d'abord effectuée sur le gaz humide, puis ensuite sur le gaz desséché par contact, sur la cuve à mercure, avec un peu d'acide sulfurique. Les résultats de ces deux mesures sont généralement très concordants. Le nitrosyle recueilli doit être analysé à chaque opération ; la présence d'une quantité d'azote supérieure à 10/100 indiquerait qu'une rentrée d'air s'est produite au cours de la manipulation. L'iode est ensuite dosé sur une partie aliquote, au moyen d'une liqueur arsénieuse N/10.

Dosage des nitrites. — Les nitrites se trouvant en présence d'une grande quantité d'iodure, leur dosage ne peut être effectué à l'aide du permanganate. J'ai eu recours à la méthode de Diénert ⁽¹⁾, qui repose sur l'action bien connue de l'acide azoteux sur l'acide iodhydrique. Il suffit en effet d'aciduler la solution de nitrite et d'iodure, pour ramener le dosage des nitrites à un titrage d'iode :



(¹) DIÉNERT, *Ann. Chim. analyt.* (1919), 4.

Mais cette réaction ne peut être effectuée à l'air libre, car dans ces conditions le nitrosyle dégagé s'oxyde en donnant de l'acide azoteux et la libération d'iode est mal définie. Pour tourner cette difficulté, Diénert fait passer un courant de gaz carbonique dans la solution avant de l'acidifier, et il effectue le dosage dans une atmosphère de ce même gaz. Cette façon de faire ne convient pas dans les conditions actuelles.

La solution où il s'agit de doser les nitrites contient en effet de l'iode libre qu'il n'est pas possible de transformer en iodure, puisque d'après Berthoud et Berger ⁽¹⁾ on ne peut pas employer le thiosulfate sans oxyder en même temps les nitrites et que, d'autre part, l'anhydride arsénieux n'est utilisable qu'en milieu neutre.

Or, dans le mode opératoire indiqué par Diénert, l'iode libre serait entraîné par le courant de gaz carbonique, si bien que le dosage de l'ensemble de l'iode préexistant dans la solution et de l'iode libéré par la réaction (4) serait impossible.

J'ai tourné la difficulté en n'acidifiant la solution qu'après avoir fait le vide. Il est alors possible de mesurer commodément le volume du nitrosyle dégagé, ce qui fournit directement le résultat cherché. L'opération se réalise aisément en utilisant l'appareil de la figure 2. On procède de la façon suivante : la solution qui contient à la fois de l'iode libre, de l'iodure, du nitrite et du nitrate de potassium est introduite en A, par la tubulure latérale *a*. On y ajoute ensuite une quantité d'eau suffisante pour que la concentration en nitrate s'abaisse au-dessous de 0,05N, sans quoi ce sel réagi-

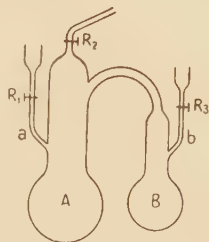


Fig. 2. — Dosage des nitrites.

(1) *Loc. cit.*, 7.

rait également sur l'iode lors de l'acidification (1). L'acide est introduit en B. On fait le vide, on ferme R₃ et on mélange en inclinant l'appareil. Il ne reste plus qu'à extraire le nitrosyle dégagé, en s'assurant à chaque expérience, par une analyse du gaz recueilli, qu'il n'y a pas eu de fuite dans l'appareil au cours des manipulations.

Il est également nécessaire de contrôler que tout le nitrosyle a bien été extrait de la solution. Il suffit pour cela d'effectuer au thiosulfate le dosage de l'iode qu'elle contient. Une fois celui-ci terminé, la présence de nitrosyle se manifesterait par une recoloration plus ou moins lente de la solution.

Pour voir jusqu'à quel point ce dosage était précis, j'ai analysé plusieurs solutions de nitrite de sodium préalablement titrées au moyen de permanganate. En se reportant à l'équation (4), on voit que le dosage des nitrites peut être effectué de trois façons différentes. Mais les résultats obtenus m'ont montré que si la mesure du volume de nitrosyle dégagé, aussi bien que la détermination de l'acidité disparue fournissent des valeurs très satisfaisantes, le dosage de l'iode donne par contre des nombres toujours trop faibles d'environ 1 o/o. Ce léger déficit ne doit pas nous surprendre. L'extraction du nitrosyle s'accompagne en effet d'un léger entraînement d'iode et, d'un autre côté, la graisse des rodages en retient toujours de petites quantités.

La connaissance du volume de nitrosyle formé et de la quantité de nitrite présent dans la solution permet de définir les proportions respectives d'azotyle ayant réagi suivant les trois réactions qui représentent vraisemblablement le phénomène :



et



(1) A. ECKSTADT, *Z. anorg. chem.*, **29** (1901-1902), 51.

Si l'on désigne par X_1 , Y_1 et Z_1 les proportions o/o d'azotyle qui ont respectivement réagi suivant les équations (1), (2) et (3), par a la masse en grammes de l'azotyle mis en œuvre, par V le volume en centimètres cubes (0°-760) du nitrosyle dégagé et par W le volume du nitrosyle recueilli au cours du dosage des nitrites, on obtient, tous calculs faits :

$$\begin{aligned} X_1 &= 0,2054 \frac{W}{a} \\ Y_1 &= 200 - 0,411 \frac{V + W}{a} \\ Z_1 &= 0,2054 \frac{W + 2V}{a} - 100. \end{aligned}$$

Remarquons que dans ce cas Z_1 est obtenu par différence.

Dosage des iodates. — Pour doser les iodates en présence d'iodure, on sait qu'il suffit d'acidifier la solution et de déterminer la quantité d'iode ainsi libérée :



Mais lorsque la liqueur à analyser contient en même temps des nitrites, les choses se compliquent fortement car les réactions (4) et (7) ont alors lieu simultanément. Dans ce cas, le dosage des iodates ne peut être effectué que si l'on connaît la quantité de nitrite contenue dans la prise d'essai. Nous venons de voir comment on peut obtenir cette dernière par mesure du volume de nitrosyle dégagé. Mais la solution initiale contenant déjà de l'iode libre provenant de l'action de l'azotyle sur la solution d'iodure, la détermination des iodates par l'intermédiaire de l'iode libéré suivant la réaction (7) ferait intervenir trois dosages successifs : iode initialement présent, iode provenant du dosage des nitrites et enfin iode total ; il serait par suite peu précis. Au surplus, l'extraction du nitrosyle au cours du dosage des nitrites s'accompagnant toujours d'une perte d'iode non négligeable, le dosage de l'iode total renseignerait assez mal sur la quantité d'iodate de potassium formé. Fort heureusement, le

dosage de l'iode peut être remplacé par celui de la diminution d'acidité provoquée par l'ensemble des réactions (4) et (7). Il suffira, pour obtenir le résultat cherché, de déduire de la perte d'acidité totale celle qui résulte de la présence des nitrites, perte que l'on calcule à partir du nitrosyle dégagé.

En conservant les mêmes notations que précédemment et en désignant respectivement par N le nombre total de centimètres cubes d'acide $N/10$ disparus et par Z_3 la proportion d'azotyle qui réagit avec formation d'iodate de potassium, on obtient :

$$Z_3 = 0,23 \frac{N - 0,893W}{a} .$$

Dosage des nitrates. — La solution telle qu'on l'obtient après les dosages que nous venons de faire ne contenant plus en fait d'azote que de l'azote nitrique, la meilleure manière de doser celui-ci consiste à réduire les nitrates à l'état d'ammoniac, dont on détermine ensuite la quantité par alcalimétrie.

Les notations étant les mêmes que précédemment, désignons par n le nombre de centimètres cubes d'acide $N/10$ neutralisés par l'ammoniac dégagé. Il est facile de voir que les proportions Y_2 et Z_2 d'azotyle réagissant suivant les équations (2) et (3) sont données par les relations :

$$Y_2 = \frac{92n}{10\,000} \times \frac{100}{a} = 0,92 \frac{n}{a}$$

$$Z_2 = 0,2054 \frac{V - 2,24n}{a} .$$

Bilan de l'analyse. — L'établissement de ce bilan consistera tout simplement à faire la somme des différentes proportions d'azotyle réagissant suivant les équations (1), (2) et (3), en choisissant les termes de chaque somme de telle manière qu'ils résultent de dosages indépendants les uns des autres.

Théoriquement cette somme doit être égale à 100.

Si l'on se reporte aux équations (1), (2) et (3), on voit en outre que le nombre d'atomes d'iode libérés doit être égal au nombre d'atomes d'azote fixés à l'état de sel. En exprimant cet azote à l'état d'azotyle NO^2 , et en désignant par m le nombre de centimètres cubes d'iode $\text{N}/10$ libérés, on doit donc avoir également :

$$a = 0,0046m + 0,002054V.$$

Etant en possession de méthodes d'analyse applicables au cas envisagé, nous allons maintenant aborder l'étude expérimentale de l'action de l'azotyle sur les solutions d'iodure de potassium.

CHAPITRE II

APPLICATION DES MÉTHODES D'ANALYSE PRÉCÉDEMMENT DÉCRITES A L'ÉTUDE DES SOLUTIONS OBTENUES PAR ACTION DE L'AZOTYLE SUR L'IODURE DE POTASSIUM DISSOUS.

INFLUENCE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Le peroxyde d'azote utilisé au cours de ces essais a été préparé par décomposition pyrogénée de l'azotate de plomb sec. Le produit obtenu, une fois desséché sur de l'anhydride phosphorique était traité vers 0° par un courant prolongé d'oxygène. Il était ensuite soumis

à quelques cristallisations fractionnées, puis distillé et recueilli enfin dans des tubes de pyrex. L'appareil utilisé pour cette préparation était entièrement en verre.

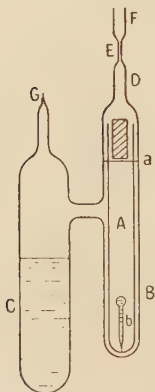


Fig. 3. — Dosage
de l'anhydride
azoteux
dans l'azotyle.

L'azotyle ainsi obtenu était transvasé dans de petites ampoules tarées que l'on remplissait par des chauffages et refroidissements successifs et que l'on scellait ensuite. Voici les caractéristiques de l'azotyle employé. Les analyses ont été effectuées suivant les techniques décrites par Sanfourche ⁽¹⁾, à cela près que le dosage de l'acide azoteux a été effectué en partant d'une masse pesée d'azotyle,

ce qui augmente la précision des mesures. L'absorption sulfurique était réalisée dans l'appareil représenté schématiquement figure 3.

(¹) *Ann. chim.* [10], 1 (1924), p. 1.

Point d'ébullition : $E_{760} = 24^{\circ}$ à $24^{\circ}5$.

Acide azotique : 0,1 à 0,2 o/o.

Azote total : trouvé : 30,27 ; calculé : 30,44.

Anhydride azoteux : 0,4 à 0,8 ($\pm$ 0,3) o/o.

On voit que malgré le soin apporté à sa préparation, l'azotyle ainsi obtenu devait encore contenir un peu d'anhydride azoteux, vraisemblablement entre 1/2 et 1 o/o en poids. On doit noter qu'une telle proportion de cette impureté n'élève la teneur en azote que de 1 à 2 o/oo. Comme le dosage de l'azote total au nitromètre permet à peine d'obtenir une précision de 1/2 o/o, on voit d'ailleurs que l'écart entre l'azote total trouvé et calculé est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Dans cette première étude, les essais ont été effectués à la température du laboratoire, soit vers 20° C., en employant à chaque fois une masse d'azotyle voisine de 0 gr. 4, valeur qui fournit des volumes gazeux commodes à mesurer. Dans ces conditions, il est nécessaire d'utiliser un volume de solution tel que celui-ci contienne au moins 5 g. d'iodure de potassium, afin que la concentration de ce sel varie peu pendant la réaction.

La liqueur à analyser, une fois débarrassée du nitrosyle qu'elle contient, est étendue à 100 cm³. L'iode libéré est dosé sur une prise de 25 cm³, au moyen d'une liqueur arsénieuse N/10, en présence d'un peu de bicarbonate d'ammonium. On emploie une autre prise de 25 cm³ pour le dosage des nitrites et des iodates.

Pour cela, on introduit cette prise d'essai dans la branche A de l'appareil précédemment décrit ⁽¹⁾ dans laquelle on ajoute ensuite 100 cm³ d'eau. On met dans la branche B 25 cm³ d'acide sulfurique N/5 et on opère comme il a été dit. L'iode est ensuite éliminé au moyen d'une solution de thio-sulfate à 5 o/o. On titre alors l'acide restant à l'aide d'une

(¹) Fig. 2, p. 11.

solution de carbonate de sodium N/10, en présence d'hélianthine.

Le dosage des nitrates pourrait être effectué sur la solution résultant des traitements ci-dessus. Mais comme il ne s'en forme jamais que de petites quantités, la précision obtenue en effectuant le dosage sur une prise de 25 cm³ serait très faible, et il est absolument nécessaire d'utiliser la totalité de la solution disponible.

A cet effet, la solution non employée pour les dosages précédents, et dont il reste 50 cm³, est traitée de la même manière que si on voulait faire le dosage des nitrites, à cela près que puisqu'il est inutile de recueillir le nitrosyle dégagé, on peut extraire rapidement ce gaz en utilisant une pompe à vide. Une fois la solution bien purgée de ce nitrosyle, on lui ajoute la liqueur provenant du dosage des nitrites et des iodates ; la prise d'essai servant au dosage des nitrates est de ce fait 75 cm³.

La solution est alors additionnée de 25 cm³ de potasse concentrée, d'un gramme de zinc en poudre, puis de quelques centimètres cubes d'une solution saturée de sulfate ferreux. On porte à l'ébullition et on recueille les produits distillés dans de l'eau additionnée de 10 à 20 cm³ d'acide sulfurique N/10. On prolonge l'ébullition pendant au moins 3/4 d'heure.

Il importe évidemment que la solution de potasse ne contienne pas de composés azotés et cela n'est généralement pas le cas des produits commerciaux. Aussi est-il indispensable de préparer à l'avance une petite réserve de solution de potasse que l'on a rendu exempt de l'azote par une ébullition prolongée en présence de zinc et d'hydrate ferreux. D'ailleurs, même après avoir pris ces précautions, un dosage à blanc est nécessaire. La correction à apporter est de l'ordre de 0 cm³ 3 d'acide N/10.

Les résultats des analyses effectuées sont rassemblés dans le tableau I. On voit que les valeurs calculées pour Y et pour Z, à partir de données analytiques différentes, ne sont

pas toujours d'une concordance rigoureuse; cela n'est pas surprenant étant données les erreurs nombreuses qui se présentent forcément au cours d'analyses aussi complexes. Ainsi, rien qu'en tenant compte de la précision des mesures effectuées, un calcul simple donne $\pm 0,5$ pour l'erreur absolue commise sur la valeur de Y ou de Z. Les bilans analytiques, qu'il est facile de calculer d'après les nombres du tableau I, sont d'ailleurs toujours satisfaisants.

Seule la quantité d'iode libéré est nettement inférieure à la valeur prévue. Mais en réalité un déficit analogue a déjà été observé lors du dosage des nitrites, et nous l'avons alors expliqué par l'absorption d'un peu d'iode par la graisse des rodages et surtout par un léger départ de ce métalloïde pendant l'extraction du nitrosyle. Dans le cas actuel, il est facile de montrer que les choses se passent bien ainsi. Il suffit d'effectuer la réaction en tube scellé et de n'extraire le nitrosyle qu'après avoir fait solidifier la solution en la refroidissant dans un mélange neige carbonique-acétone. Les écarts entre les valeurs calculées et observées sont alors inférieurs à 1/2 0/0 ce qui est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Quelle que soit la concentration de la solution d'iodure employée, on voit que la proportion d'azotyle qui réagit suivant l'équation (3) et donne naissance à des iodates est toujours très faible, et qu'elle n'est en tout cas jamais supérieure aux erreurs expérimentales. Il est donc fort probable qu'il ne se forme pas du tout d'iodates.

C'est là un point que j'ai pu vérifier par ailleurs, en cherchant à caractériser les iodates par précipitation à l'état d'iodate de baryum, seule méthode utilisable dans les conditions actuelles. Je n'en ai effectivement jamais trouvé la moindre trace ⁽¹⁾ ce qui, compte tenu des volumes de solution

(1) On observe fréquemment la formation d'un très léger dépôt poussiéreux mais qui, examiné au microscope, n'est pas caractéristique de l'iodate de baryum. Séparé par centrifugation dans un tube étranglé à la base, ce précipité se montre insoluble dans tous les

TABLE

N° de l'essai	Concentration de la solution (IK o/o de solution)	Masse en g. du peroxyde d'azote <i>a</i>	Volume en cm ³ du nitrosyle recueilli (sec-o-760) <i>V</i>	Cm ³ d'iode N/10 libérés par la réaction <i>m</i>	Volume en cm ³ du nitrosyle provenant du dosage des nitrites <i>W</i>	Cm ³ d'acide sulfurique N/10 disparus <i>N</i>	Cm ³ d'acide N/10 neutrisés par l'NH ₃ du dosage des nitrites <i>n</i>
1	60	0,3026	10,30	60,0	127,2	113,2	4,10
2	60	0,4694	17,00	92,6	194,4	176,8	7,00
3	60	0,3747	12,90	74,9	159,6	144,6	6,10
4	40	0,3618	12,65	71,2	152,2	136,8	4,55
5	40	0,4049	14,05	80,2	170,0	153,4	6,15
6	30	0,4277	23,16	80,8	160,8	142,8	10,05
7	20	0,3182	23,40	58,2	108,0	97,4	10,60
8	10	0,3768	38,30	63,2	108,0	96,0	17,10
9	5	0,3513	51,60	52,0	67,2 ⁽¹⁾	61,0 ⁽¹⁾	22,80

⁽¹⁾ Dosé sur la moitié de la solution au lieu de l'être sur un quart.

Azotyle pour cent ayant réagi suivant les réactions :

$\begin{aligned} (1) \text{N}_2\text{O}^4 + 2\text{IK} \\ = 2\text{NO}^2 \text{K} + 2\text{I} \\ \text{X} = 0,2054 \frac{\text{W}}{a} \end{aligned}$	(2) $\text{N}_2\text{O}^4 + \text{IK} = \text{NO}^3\text{K} + \text{NO} + \text{I}$		(3) $3\text{N}_2\text{O}^4 + 2\text{IK} = 2\text{IO}^3\text{K} + 6\text{NO}$		
	d'après le nitrosyle $\text{Y}_1 = 200 - 0,411 \frac{\text{V} + \text{W}}{a}$	d'après le dosage des nitrates $\text{Y}_2 = 0,92 \frac{n}{a}$	d'après le nitrosyle $\text{Z}_1 = 0,2054 \frac{\text{W} + 2\text{V}}{a}$	d'après le dosage des nitrique $\text{Z}_2 = 0,2504 \frac{\text{V} - 2,24n}{a}$	d'après l'acidité $\text{Z}_3 = 0,23 \frac{\text{N} - 0,803\text{W}}{a}$
86,4	13,3	12,5	+ 0,3	+ 0,7	- 0,3
85,1	14,9	13,7	0	+ 0,6	+ 1,6
87,5	10,8	14,9	+ 1,6	- 0,3	+ 1,3
86,4	12,8	11,6	+ 0,8	+ 1,5	+ 0,5
86,2	13,2	14,0	+ 0,5	+ 0,1	+ 0,8
77,2	23,3	21,6	- 0,6	+ 0,3	- 0,4
69,7	30,3	30,7	- 0,1	- 0,2	+ 0,8
58,9	41,0	41,8	+ 0,7	0	- 0,2
39,3	61,1	59,7	- 0,4	+ 0,3	+ 0,6

employés et de la sensibilité de la réaction dans les conditions où j'opérais, permet de conclure que la proportion d'azotyle qui réagit suivant l'équation (3) est certainement inférieure à 0,5 o/o.

On n'en observe pas davantage en faisant réagir l'azotyle sur une solution d'iodure de baryum, bien que l'on augmente ainsi considérablement la concentration en ions Ba^{++} et par là même la sensibilité de la réaction.

Il ne se forme pas non plus d'iodate lorsqu'on fait barboter l'azotyle dans la solution d'iodure, même si l'on utilise une plaque de verre fritté, ni lorsqu'on effectue la réaction à 0° ou à 20°.

Nous voyons donc que la formation de traces d'azote mise à part, l'ensemble des deux équations :



et



représente convenablement le phénomène. Nous allons voir maintenant comment varie l'importance relative de ces deux réactions, en fonction des conditions expérimentales.

Influence des conditions expérimentales sur l'importance relative des réactions (1) et (2). — La simple mesure du volume de nitrosyle dégagé suffit à la détermination des proportions d'azotyle qui ont réagi suivant ces deux équations. A titre de contrôle, le dosage de l'iode a cependant toujours été effectué.

réactifs usuels et un essai sur charbon sodé permet de reconnaître qu'il s'agit de sulfate de baryum.

C'est là un fait qui peut paraître assez curieux au premier abord, car l'iodure de potassium utilisé au cours de ces essais ne contenait pas trace de sulfate. Mais si l'on se souvient que l'iodure de potassium est généralement obtenu en neutralisant de l'acide iodhydrique par du carbonate, et que l'acide iodhydrique est lui-même préparé par action de l'iode sur l'acide sulfhydrique, on s'explique l'origine probable de ce précipité : l'iodure de potassium devait contenir des traces de sulfate qui sous l'action prolongée d'une solution assez riche en iode se trouvent oxydées en sulfate,

Les essais ont été réalisés dans l'appareil décrit précédemment ⁽¹⁾, en utilisant à chaque fois une masse d'azotyle voisine de 0 g. 4. La quantité d'iodure de potassium transformé dans ces conditions est relativement importante, si bien que pour maintenir la concentration en ce sel à peu près constante, il faudrait employer de gros volumes de solution desquels il deviendrait très difficile d'extraire convenablement le nitrosyle.

Je me suis donc contenté d'utiliser des solutions contenant seulement 3 à 4 g. d'iodure de potassium, et j'ai admis que les résultats obtenus correspondaient à la moyenne des deux concentrations extrêmes. J'ai examiné successivement l'influence de la concentration de la solution d'iodure, de la température, puis de la pression de l'azotyle, de la lumière du jour et enfin des parois. Ces trois derniers facteurs n'ont aucune influence appréciable

• Toutes choses égales d'ailleurs, la proportion α d'azotyle réagissant suivant l'équation (2) n'est guère définie à plus de 15 o/o près, sauf lorsque l'on utilise des solutions très riches en iodure. Je montrerai dans une prochaine publication que ce fait provient de l'existence d'une hydrolyse importante au contact de la vapeur d'eau émise par la solution. Retenons simplement pour l'instant qu'il n'est pas possible de définir autre chose qu'une valeur moyenne de α qui représentera le pourcentage le plus probable de peroxyde d'azote réagissant suivant l'équation (2) dans des conditions données.

J'ai déterminé la valeur de ce coefficient, à différentes températures, en fonction de la concentration de la solution d'iodure de potassium. Au lieu d'effectuer la moyenne des nombres fournis par des essais identiques, il m'a d'ailleurs paru préférable de porter tous les résultats sur un graphique et de tracer une courbe à travers les points obtenus. On obtient ainsi les courbes de la figure 4, desquelles on déduit facilement les valeurs de α .

(¹) Voir figure 1, p. 9.

La forme de ces courbes montre de façon très nette que si la réaction (1)



se poursuit jusqu'à des dilutions très avancées, elle n'est par contre jamais totale, contrairement à ce que l'on aurait pu penser à la lecture du mémoire de Raschig et Prahl. Lorsque la concentration de la solution d'iodure augmente, la propor-

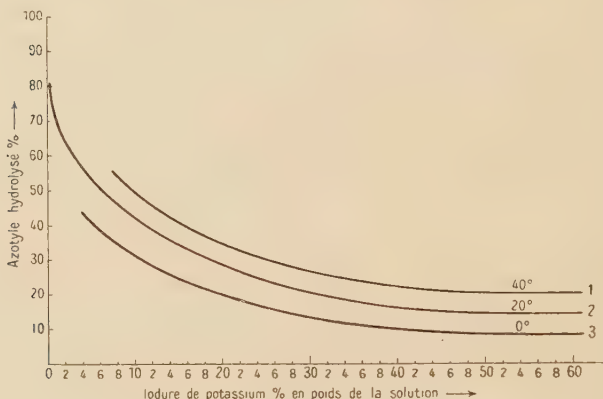


Fig. 4. — Proportion d'azotyle hydrolysé en fonction de la concentration de la solution d'iodure de potassium. Courbe 1 : à 40°. Courbe 2 : à 20°. Courbe 3 : à 0°.

tion d'azotyle hydrolysé tend en effet vers une valeur constante. Cette hydrolyse rend pratiquement impossible l'emploi de solutions d'iodure de potassium pour la détermination des constituants des vapeurs nitreuses. Outre l'iode libéré et le nitrosyle dégagé, il faudrait en effet doser également, soit le nitrite, soit le nitrate de potassium formés.

En vérité, il est un peu surprenant que la proportion d'azotyle hydrolysé ne continue pas à décroître lorsque la concentration en iodure passe de 40 à 60 o/o, et ceci nous indique que les réactions qui participent à l'absorption de l'azotyle sont probablement plus complexes que ne l'indiquent les

réactions globales. Cette constance de la proportion d'azotyle transformé en nitrate est vraisemblablement due à ce que le nitrosyle qui provient de l'hydrolyse réagit sur l'azotyle non encore attaqué, avec formation d'anhydride azoteux. C'est un point que j'ai déjà signalé ⁽¹⁾ et que je développerai dans un prochain mémoire.

(¹) *C. R.*, 202 (1936), 1076.

CHAPITRE III

ACTION DU PEROXYDE D'AZOTE SUR LES SOLUTIONS D'IODURE DE POTASSIUM EN PRÉSENCE D'OXYGÈNE

Les conclusions auxquelles nous avons été conduits précédemment permettent de prévoir quel sera le résultat final de l'action des mélanges d'azotyle et d'oxygène sur les solutions d'iodure de potassium.

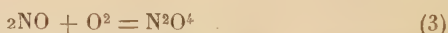
Nous avons vu en effet que les deux équations :



et



rendent compte de façon satisfaisante de l'action de l'azotyle pur sur les solutions d'iodure de potassium. Or, la présence d'oxygène aura évidemment pour simple effet d'oxyder le nitrosyle dégagé en (2); il en résultera soit la formation de peroxyde d'azote :



qui rentrera dans le cycle sans compliquer le phénomène, soit la production d'acide azoteux :



qui lui-même attaquera l'iodure de potassium, avec fixation d'une partie de son azote à l'état de nitrite :



En examinant ces différentes équations, il est facile de voir qu'il y a toujours libération d'un atome d'iode chaque fois qu'un atome d'azote se fixe à l'état de sel, que celui-ci soit

du nitrite ou du nitrate de potassium, si bien que lorsque la totalité des oxydes de l'azote auront été absorbés, tout se sera passé comme si les deux réactions :



et



avaient seules eu lieu, leur importance relative étant fonction des conditions expérimentales.

On voit qu'il doit par suite être possible d'utiliser l'iodure de potassium pour le dosage de l'azote total dans les mélanges d'oxydes supérieurs de l'azote désignés sous le nom général de vapeurs nitreuses. S'il en est bien ainsi, la masse x de l'azote correspondant à une libération de n centimètre cube d'iode N/10 sera donnée par la relation :

$$x = 0,0014n \quad (8)$$

Voici les expériences que j'ai effectuées pour vérifier cette formule. L'iode doit naturellement être titré avec une liqueur arsénieuse, et non avec une solution de thiosulfate de sodium.

10 Dosage de l'azote du peroxyde d'azote et du nitrosyle.

a) *Essais par barbotage.* — Les expériences furent effectuées en faisant passer bulle à bulle des mélanges d'azotyle et d'oxygène dans une solution d'iodure de potassium à 50 o/o. contenue dans une série de deux absorbeurs à trois boules. Même lorsque le courant gazeux est très lent, la dernière boule se colore presque toujours en jaune pâle.

Les mélanges d'azotyle et d'oxygène étaient obtenus de façon très simple, en faisant passer un courant d'oxygène sec dans un flacon laveur de Durand dans lequel on avait introduit au préalable une ampoule d'azotyle que l'on cassait au moment voulu. En coupant le tube plongeant à différents

niveaux, on arrive facilement à réaliser des mélanges gazeux de teneur moyenne assez variable en peroxyde d'azote.

Afin d'éviter que l'azotyle n'attaque les caoutchoucs reliant les absorbeurs aux flacons, il est nécessaire de faire pénétrer les tubes de verre les uns dans les autres sur une longueur d'environ 3 cm.

La quantité d'iode libérée dans ces conditions s'est toujours trouvée inférieure à la valeur prévue d'une quantité généralement comprise entre 1 et 1,5 o/o, mais atteignant cependant parfois 3 o/o. Le déficit observé était d'ailleurs d'autant plus important que la proportion d'iode libérée dans la dernière boule était elle-même plus grande; on pouvait par suite supposer qu'il provenait en réalité d'une absorption incomplète. C'est ce que j'ai recherché en effectuant quelques essais en tubes scellés.

b) *Essais en tubes scellés.* — La solution d'iodure, l'ampoule et le dispositif destiné à la briser sont introduits dans un tube que l'on étire ensuite; on fait le vide, on fait entrer un volume convenable d'oxygène, puis on scelle. Il n'y a plus qu'à briser l'ampoule, à agiter un certain temps, et à doser l'iode libéré.

Une dizaine d'expériences ont été effectuées dans ces conditions, en employant comme précédemment des solutions d'iodure de potassium à 50 o/o.

Les résultats obtenus de cette façon sont encore un peu faibles. Mais alors que dans les expériences effectuées par barbotage le déficit était variable d'un essai à l'autre et toujours supérieur à 1 o/o, dans le cas actuel il est au contraire remarquablement constant et égal à 0,5 o/o environ. Les essais m'ont en outre montré que l'on peut admettre que la réaction est complète après 1/4 d'heure d'agitation.

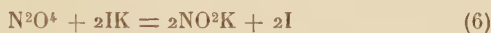
Comme les erreurs commises sont toujours supérieures à celles qui proviennent des mesures (¹), et comme elles sont en

(¹) Celles-ci peuvent être considérées comme inférieures à $\pm 0,3$ o/o,

autre toujours de même sens, il est à peu près certain que la quantité d'iode libérée est réellement inférieure à la valeur théorique. Si l'on se souvient que l'action du peroxyde d'azote sur les solutions d'iodure de potassium s'accompagne toujours de la formation de petites quantités d'azote, on peut s'expliquer le léger déficit observé par le fait qu'une petite proportion d'azote échappe ainsi à la fixation à l'état de sel.

J'ai cherché à vérifier les résultats précédents en dosant de la même manière l'azote du nitrosyle ⁽¹⁾. Dans ce cas encore, la quantité d'iode libérée est toujours inférieure à la valeur prévue; mais l'écart est ici de l'ordre de 10/o, alors qu'il n'est que de 1/2 0/o lorsque l'on part de l'azotyle. Comme la pesée de l'azotyle est plus précise que la mesure du volume de nitrosyle mis en œuvre, il me paraît probable que le déficit en iode doit réellement être voisin de 0,5 0/o.

Quoi qu'il en soit, ces essais montrent bien que la quantité d'iode libéré n'est jamais supérieure à un atome par molécule NO². Comme j'ai vérifié en outre qu'il ne se forme pas d'iodate, même lorsque l'on effectue la réaction par barbotage à travers une plaque de verre fritté, on voit que les deux équations :



et



représentent convenablement le phénomène.

Cette conclusion est en contradiction avec les résultats expérimentaux de Raschig et Prahl ⁽²⁾ qui, je le rappelle, ont constaté une libération d'iode supérieure de 10 0/o à l'équivalence analytique NO² = I. Ces auteurs n'ayant effectué qu'un nombre d'essais extrêmement limité, il est vraisemblable que leurs observations proviennent d'erreurs acciden-

⁽¹⁾ Le nitrosyle employé avait été préparé par la méthode de Johnson et Jiaque (*J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929), 3194); il était entièrement absorbable par les solutions acides de sulfate ferreux.

⁽²⁾ *Loc. cit.*, p. 6

telles ou de ce que l'azotyle qu'ils ont employé n'était pas pur. On devait toutefois songer à l'existence possible d'une oxydation induite. J'ai donc recherché si le fait de diluer l'azotyle avec de l'oxygène ou de l'air ne modifiait pas les résultats obtenus : la quantité d'iode libéré reste toujours légèrement inférieure à la valeur théorique, tout au moins dans la zone de concentrations étudiée, qui s'étend jusqu'à la dilution de 1 0/00 de N^2O^4 en volume.

D'autre part, Raschig ⁽¹⁾ avait autrefois été amené à penser que l'oxydation du nitrosyle par l'oxygène s'accompagnait d'une formation d'ozone. Bien que ceci n'ait jamais été confirmé depuis, j'ai recherché si le fait d'effectuer l'oxydation du nitrosyle au contact même de la solution d'iodure ne provoquait pas la formation d'une quantité d'iode supérieure à la valeur prévue. Je n'ai observé un tel phénomène dans aucun de mes essais.

2° Vérifications indirectes de l'équivalence analytique

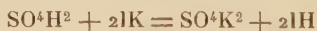
$$\text{NO}^2 = \text{I}.$$

L'ensemble des résultats obtenus jusqu'ici entraîne un certain nombre de conséquences très faciles à vérifier.

En premier lieu, on peut voir qu'en présence d'oxygène l'action d'un acide fort sur une solution de nitrite et d'iodure de potassium doit provoquer la libération d'un atome d'iode par ion H^+ . En effet, que l'acide réagisse sur le nitrite ou sur l'iodure :



ou :



la disparition de deux ions H^+ s'accompagne toujours de la libération d'un atome d'iode et d'une molécule de nitrosyle :



⁽¹⁾ *Zeit. Angew. Chem*, 20 (1907), 708.

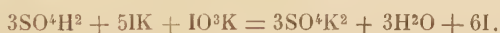
ou :



et comme le nitrosyle s'absorbe ensuite en donnant naissance à un autre atome d'iode, il y a bien en définitive production de deux atomes d'iode pour deux ions H^+ disparus.

C'est un point qu'il est facile de vérifier, en utilisant, par exemple, un ballon portant deux tubulures munies chacune d'un robinet : on fait le vide dans le ballon, on y introduit ensuite, dans un ordre d'ailleurs indifférent, la solution d'iodure de potassium et de nitrite de sodium ⁽¹⁾, la solution acide et un excès d'oxygène; on laisse la réaction se poursuivre pendant environ une demi-heure, puis on dose l'iode avec une liqueur arsénieuse.

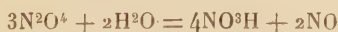
Lorsque l'acide employé a été titré avec une solution de carbonate de sodium, en présence d'hélianthine, on observe en général une libération d'iode un peu supérieure à la valeur théorique (environ 0,5 o/o). La correspondance est par contre rigoureuse si l'on prend soin de titrer l'acide vis-à-vis de la liqueur arsénieuse elle-même, par l'intermédiaire de la réaction bien connue :



Cette vérification indirecte de l'équivalence analytique $\text{NO}^2 = \text{I}$ est intéressante par le fait qu'elle ne fait intervenir aucune pesée d'azotyle, ni aucune mesure de volume de nitrosyle.

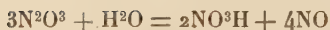
Il en résulte en outre la possibilité de ramener à un titrage d'iode le dosage de l'azote total dans un mélange de vapeurs nitreuses et d'eau, même si l'hydrolyse de ces vapeurs nitreuses est déjà très importante.

Que l'on considère l'une ou l'autre des deux réactions d'hydrolyse :



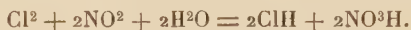
(1) Le nitrite de potassium commercial contient toujours du carbonate.

ou :



chaque disparition d'une molécule NO^2 ou NO s'accompagne en effet de la formation d'un ion H^+ .

De même, l'action d'un mélange de chlore et de vapeurs nitreuses sur une solution d'iodure de potassium et de nitrite de sodium fournit directement la somme du chlore et de l'azote total. L'oxydation du peroxyde d'azote par le chlore et l'eau libère en effet autant d'ions H^+ qu'il disparaît d'atomes de chlore libre et de molécule NO^2 :



Quelques essais m'ont montré que la précision obtenue dans ces deux derniers dosages était de l'ordre de 0,5 o/o.

On peut enfin signaler que le dosage de l'iode en présence de nitrite peut être effectué au thiosulfate, à condition d'opérer en vase clos et en présence d'oxygène.

L'oxydation induite des nitrites par l'iode, lors de l'action du thiosulfate sur l'iode ⁽¹⁾, produit en effet autant d'ions H^+ qu'il disparaît d'atomes d'iode :



Lorsque l'on utilise des solutions riches en iode et contenant peu de nitrite, il suffit d'un quart d'heure d'agitation pour obtenir une valeur exacte. Avec une solution normale en nitrite et centinormale en iode, il faut par contre plus d'une heure. Mais l'équivalence analytique $\text{NO}^2 = \text{I}$ se vérifie toujours.

Nous allons voir que c'est là un résultat général, car on le retrouve également dans les réactions qui ont lieu par voie sèche.

⁽¹⁾ A. BERTHOUD et W. E. BERGER, *Loc. cit.*, 7.

SECONDE PARTIE

ACTION DES OXYDES DE L'AZOTE SUR L'IODURE DE POTASSIUM SOLIDE

INTRODUCTION

Suivant en cela l'exemple de mon Maître, C. Matignon, je n'ai pas voulu m'engager dans l'étude expérimentale des réactions susceptibles d'avoir lieu par voie sèche sans les avoir préalablement soumises à une analyse thermodynamique, afin de déterminer à l'avance les conditions dans lesquelles il faudra se placer pour les réaliser.

Comme on le sait, c'est à Nernst que revient le mérite d'avoir donné de cet important problème une solution qui, pour n'être qu'approchée, n'en est pas moins extrêmement précieuse. Certes, étant données les nombreuses hypothèses plus ou moins implicites sur lesquelles repose la formule qu'il a établie ⁽¹⁾, on ne saurait en attendre des résultats absolument rigoureux, et cela d'autant plus que par manque de données sur les chaleurs spécifiques, on en est le plus souvent réduit à calculer la constante d'équilibre au moyen de la formule simplifiée :

$$\log K = \frac{Q}{4,57T} + 1,75\Sigma n \log T + \Sigma nC. \quad (1)$$

Mais si l'on ne peut obtenir ainsi qu'une valeur approchée de la constante d'équilibre, son ordre de grandeur est cepen-

(1) A ce sujet voir notamment : A. BOUTARIC, *Le Radium*, 2 (1919), 1.

dant toujours respecté, si bien que cette formule réduite constitue un guide extrêmement précieux pour toute étude expérimentale. C'est là un fait remarquable sur lequel C. Matignon insistait souvent.

La formule de Nernst comporte cependant une limitation importante : elle n'est applicable que si les phases condensées sont constituées par des corps purs.

Cela n'était pas le cas des réactions que je me proposais d'étudier, car le nitrite et le nitrate de potassium sont entièrement miscibles, tant à l'état liquide qu'à l'état solide ⁽¹⁾, et je fus ainsi conduit à m'occuper des équilibres présentés par les systèmes chimiques comportant des phases condensées mixtes.

On sait que lorsque les constituants condensés sont solubles l'un dans l'autre, les conditions d'équilibre dépendent de la composition des phases mixtes. L'étude complète des réactions de ce genre est alors longue et délicate, et sans doute est-ce là l'une des raisons pour lesquelles de tels systèmes ont été si peu étudiés jusqu'ici. Mais peut-être aussi l'absence d'une théorie générale permettant de coordonner les résultats, ou tout au moins de rendre compte en gros des effets observés, n'est-elle pas étrangère au fait que si peu de travaux se rapportent à cette question. Le manque de tension fixe, ou plus généralement d'une constante d'équilibre définie, est en effet un peu déroutant, car on ne dispose plus d'aucun moyen de contrôle des résultats obtenus. Centnerszwer, dont on connaît les beaux travaux ⁽²⁾, va même dans ce cas jusqu'à craindre d'avoir commis des erreurs expérimentales.

Aussi m'a-t-il semblé qu'il y avait lieu d'examiner ces phénomènes d'un peu plus près. Je ne m'occuperai que du cas le plus simple, celui où les constituants condensés miscibles se dissolvent en toutes proportions.

⁽¹⁾ MANEGHINI, *Gazz. chim. ital.* [42], 2 (1912), 473.

⁽²⁾ *J. Chim. Phys.*, 27 (1930), 9.

CHAPITRE PREMIER

EXAMEN DES CONDITIONS DE POSSIBILITÉ DES RÉACTIONS, HÉTÉROGÈNES AVEC PHASE GAZEUSE EN CAS DE MISCIBILITÉ DES PHASES CONDENSÉES (1)

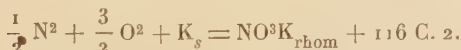
Je ne crois pas que l'on ait jamais essayé d'évaluer l'importance des changements que les phénomènes de dissolution peuvent apporter aux conditions d'équilibre que présenterait un système comportant des phases condensées mixtes si ses constituants condensés n'étaient pas solubles l'un dans l'autre. Un exemple simple va nous montrer combien ces modifications peuvent être importantes.

Calculons en effet, au moyen de la formule de Nernst, les températures de dissociation sous la pression atmosphérique des nitrates de sodium et de potassium, sels qui, on le sait, sont entièrement miscibles avec les nitrites correspondants.

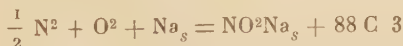
On connaît depuis longtemps les chaleurs de formation des nitrates alcalins (2) :



et



Quant à celles des nitrites correspondants, j'ai dû les déterminer (3). Voici leurs valeurs :

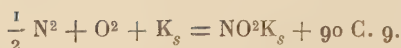


(1) DODÉ, *C. R.* 203 (1936), 1359.

(2) BERTHELOT, *Thermochimie*, 193; RENGADE, *C. R.*, 146 (1908), 129.

(3) *C. R.*, 203 (1936), 365.

et



La dissociation des nitrates alcalins n'a lieu qu'après leur fusion, et à ce moment-là, les nitrites sont également liquides. Pour calculer l'effet thermique accompagnant la dissociation, il faudrait donc tenir compte des chaleurs de fusion de ces sels, chaleurs que l'on ne connaît pas. Mais fort heureusement, leurs valeurs ne sauraient être très différentes les unes des autres, car tous ces composés fondent entre 300° et 400°. On ne commettra donc pas une grosse erreur en admettant pour les chaleurs de dissociation de ces corps à l'état liquide celles que l'on peut calculer pour ces mêmes corps à l'état solide. On obtient ainsi :

Pour le sel de sodium $2\text{NO}_3\text{Na}_{\text{liq}} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{Na}_{\text{liq}} + \text{O}_2 - 46 \text{ C. } 4$ d'où : $\frac{-46400}{4,57T} + 1,75 \log T + 2,8 = 0$ et $T = 1240^\circ \text{ soit } t = 967^\circ$	Pour le sel de potassium $2\text{NO}_3\text{K}_{\text{liq}} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{K}_{\text{liq}} + \text{O}_2 - 50 \text{ C. } 6$ d'où : $\frac{-50600}{4,57T} + 1,75 \log T + 2,8 = 0$ et $T = 1340^\circ \text{ soit } t = 1067^\circ$
---	---

Or, les valeurs expérimentales, qui ont été déterminées par Centnerszwer ⁽¹⁾, sont respectivement de 528° et de 533° C.

Une telle divergence ne saurait être imputable aux effets thermiques accompagnant la dissolution réciproque du nitrate et du nitrite de ces métaux, car il faudrait que les quantités de chaleur mises en jeu dans cette dissolution soient de l'ordre de 20 Kg. C., ce qui est sans aucun doute extrêmement éloigné de la réalité. Pour ma part, j'estime que la raison profonde du phénomène réside dans le fait que toute dissolution provoque une diminution des poten-

⁽¹⁾ *Loc. cit.*, 34.

tiels chimiques du solvant et des corps dissous. C'est ce que je vais entreprendre de mettre en évidence, en calculant ces potentiels en fonction de la composition de la phase mixte. On sait qu'un tel calcul n'est possible que dans des cas particuliers, tel que celui où la phase considérée peut être assimilée à une solution idéale.

Admettons donc que les mélanges de nitrate de potassium ou de sodium avec le nitrite correspondant constituent des solutions idéales. Le calcul de leurs potentiels chimiques pourrait être effectué comme s'il s'agissait d'un mélange de gaz parfaits, mais il est plus simple, et aussi rigoureux, de supposer que la dissociation s'effectue entièrement en phase vapeur, artifice qui est d'ailleurs presque toujours utilisé pour montrer que la loi d'action de masse est applicable aux réactions hétérogènes.

Si nous désignons alors par p_1 et p_2 les pressions partielles du nitrate et du nitrite de sodium dans la phase gazeuse qui surmonte le mélange fondu, et si nous admettons en outre que les vapeurs de ces deux sels sont monomoléculaires, l'équation de la réaction :



nous montre que la constante d'équilibre k de cette réaction homogène satisfait à la relation :

$$k = \frac{p_{\text{O}^2} \times p_2^2}{p_1^2} \quad (1)$$

La solution nitrite-nitrate étant considérée comme idéale, les pressions partielles p_1 et p_2 sont proportionnelles aux titres respectifs de ces sels dans la solution ⁽¹⁾.

Si P_1 et P_2 sont alors les tensions de vapeur saturante du

(¹) Selon la notation du professeur P. Job, nous désignerons sous le nom de titre la proportion de molécules d'un composé dans le nombre total des molécules de la phase.

nitrate et du nitrite de potassium purs à la température de l'expérience et τ_1 et τ_2 leurs titres respectifs, nous aurons :

$$p_1 = P_1 \times \tau_1 \quad p_2 = P_2 \times \tau_2$$

d'où, en portant ces valeurs dans la relation (1) :

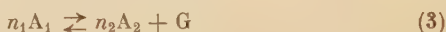
$$k = \frac{p_{0^2} \times P_2^2 \times \tau_2^2}{P_1^2 \times \tau_1^2}$$

soit encore :

$$k \times \frac{P_1^2}{P_2^2} = K = p_{0^2} \times \frac{\tau_2^2}{\tau_1^2} \quad (2)$$

formule où K est la constante que l'on aurait si les phases condensées n'étaient pas miscibles.

Cette relation se généralise immédiatement à toutes les réactions de dissociation, quels que soient les coefficients réactionnels des constituants condensés. Si l'on désigne les corps condensés miscibles par A_1 et A_2 , par n_1 et n_2 leurs coefficients réactionnels, par G le gaz dégagé et par p sa pression partielle à l'équilibre :



on obtient en effet :

$$K = p \frac{\tau_2^{n_2}}{\tau_1^{n_1}} \quad (4)$$

La formule de Nernst permet de calculer la constante K. Si l'on ne tenait pas compte de la miscibilité, p serait égal à K quelles que soient les masses des composés en présence. Désignons par π cette tension de dissociation ($\pi = k$). Il est facile de voir que p peut être très différent de π . De (4) on tire en effet :

$$p = \pi \frac{\tau_1^{n_1}}{\tau_2^{n_2}}$$

et comme dans ce cas $\tau_2 = 1 - \tau_1$:

$$p = \pi \frac{\tau_1^{n_1}}{(1 - \tau_1)^{n_2}}. \quad (5)$$

D'après cette formule, la tension de dissociation du corps A_1 pur serait infinie ($\tau_1 = 1$), mais il faut remarquer que, comme la plupart des formules de thermodynamique chimique, la relation (5) n'est valable que si les masses des différents corps purs en présence ne sont pas infiniment petites, ce qui exclut la possibilité de donner la valeur zéro à τ_1 ou à τ_2 .

Toutes choses égales d'ailleurs, on voit que les variations de p seront d'autant plus importantes que les coefficients réactionnels des corps condensés seront eux-mêmes plus grands. Ainsi, la tension de dissociation du corps A_1 en présence de 1 o/o du corps A_2 est égale à 100π si $n_2 = 1$, à $10\,000 \pi$ si $n_2 = 2$, à $1\,000\,000 \pi$ si $n_2 = 3$. Ces nombres sont de l'ordre de grandeur de ceux que l'on peut calculer à partir des résultats expérimentaux de Centnerszwer ⁽¹⁾.

Dans le cas des nitrates de sodium et de potassium ($n_2 = 2$) on trouve en effet respectivement $13\,000 \pi$ et $200\,000 \pi$. Je n'ai malheureusement pas trouvé d'exemple pour $n_2 = 1$ ni pour $n_2 = 3$.

Par la combinaison de l'équation (4) et de la formule de Nernst, on doit pouvoir se faire *a priori* une idée des conditions d'équilibre de ces systèmes bivariants, en fonction de la composition de la phase condensée. Si Q est l'effet thermique accompagnant la dissociation du corps A_1 :



on obtient, en effet :

$$\log K = \log p + n_2 \log \tau_2 - n_1 \log \tau_1 = \frac{-Q}{4,57T} + 1,75 \log T + C$$

(¹) *Loc. cit.*, 34

soit, puisque $\tau_2 = 1 - \tau_1$:

$$\log p = \frac{-Q}{4,57T} + 1,75 \log T + C + n_1 \log \tau_1 - n_2 \log (1 - \tau_1) \quad (6)$$

Si l'on se donne à l'avance p et τ_1 , il est ainsi possible de calculer T .

Applications. — Déterminons donc de cette façon les températures de dissociation commençante des mélanges de nitrates et de nitrites alcalins étudiés par Centnerszwer jusqu'à une teneur de 7 o/o en nitrite ⁽¹⁾. Nous obtenons pour ces valeurs :

1° Dans le cas du nitrate de sodium :



$$\frac{+ 46400}{4,57T} - 1,75 \log T = 2,8 + 2 \log \tau_1 - 2 \log (1 - \tau_1) - \log p_{\text{O}_2}.$$

Composition de la phase condensée (molécules NO ² Na o/o)	1	2	3	5	7	
τ_1	0,99	0,98	0,97	0,95	0,93	
Température de dissociation commençante sous 260 mm. de Hg	observée .	539	547	562	567	596
	calculée .	547	587	612	647	677
Température calculée en négligeant la miscibilité	940					

2° Dans le cas du nitrate de potassium :



$$\frac{+ 50600}{4,57T} - 1,75 \log T = 2,8 + 2 \log \tau_1 - 2 \log (1 - \tau_1) - \log p_{\text{O}_2}.$$

(1) *Loc. cit.*, 34.

Composition de la phase condensée (molécules NO ² K o/o)	1	2	3	5	7	
τ_1	0,91	0,98	0,97	0,95	0,93	
Température de dissociation commençante sous 245 mm. de Hg	observée .	529	560	576	604	621
	calculée .	617	657	672	717	755
Température calculée en négligeant la miscibilité	1 000					

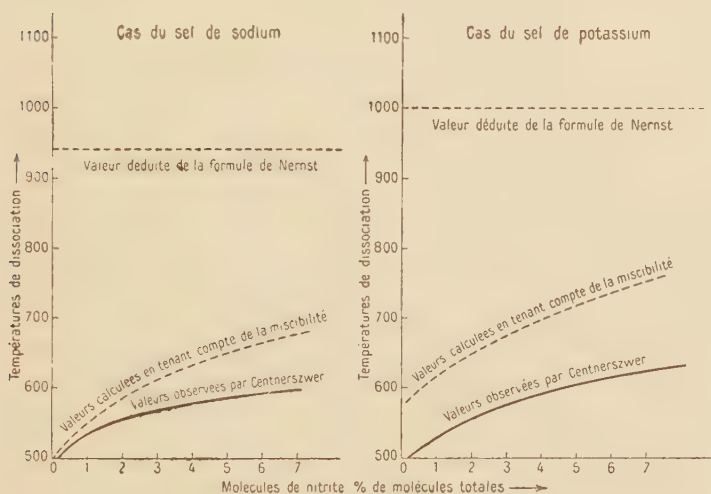


Fig. 5.

Températures de dissociation commençante des nitrates alcalins en fonction de la teneur en nitrite de la phase condensée mixte.

Portés sur un graphique, ces résultats fournissent les courbes de la figure 5.

On voit que la concordance n'est pas rigoureuse ; mais on sait que la formule simplifiée de Nernst ne permet déjà

guère de calculer une température de dissociation à plus de 30° ou 40° près. De plus, la chaleur mise en jeu dans le phénomène actuellement étudié n'est probablement pas connue à plus de 2 Kg. C. près, car nous n'avons pas pu tenir compte des chaleurs de fusion et de dissolution des deux constituants. Il ne faut pas oublier enfin que la phase condensée

n'est pas un mélange idéal.

Il n'est malheureusement pas possible de se faire une idée sur le sens probable de ces différentes erreurs.

Nous voyons en tous cas que l'on peut ainsi rendre compte de l'allure générale du phénomène observé, et nous pouvons être certains dès maintenant que le caractère particulier des équilibres hétérogènes présentant des constituants condensés miscibles provient en premier lieu de la diminution des potentiels chimiques de ces constituants, par dilution de ceux ci dans une phase homogène. Les phénomènes thermiques ou mécaniques (variation de volume) qui accompa-

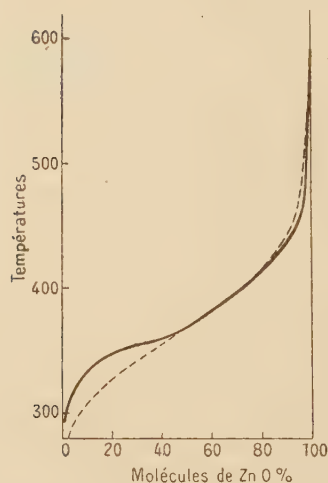


Fig. 6. — Dissociation du carbonate de zinc.

Températures de dissociation sous la pression atmosphérique :

Valeurs calculées - - - -

Valeurs observées ———

(Centnerszwer).

gnent la dissolution n'interviennent que de façon secondaire et les modifications qu'ils apportent aux conditions d'équilibre sont relativement peu importantes.

Je ne connais malheureusement pas d'autres données expérimentales permettant de vérifier directement les applications que l'on pourrait faire de la formule (6). Centnerszwer a bien étudié la dissociation des carbonates de zinc et

de thallium qui sont miscibles avec leurs oxydes, mais les chaleurs de formation de ces deux carbonates sont inconnues. Cependant, comme l'étude de la dissociation du carbonate de zinc naturel (spath de zinc) a été faite dans toute l'étendue de la solution solide, il me sera possible de donner dans ce cas une vérification indirecte de l'équation (6).

Celle-ci consistera à calculer la chaleur de formation de ce carbonate à partir de l'une des données expérimentales de Centnerszwer, puis à rechercher si la valeur ainsi obtenue permet de retrouver les autres résultats de cet auteur.

La température de dissociation du carbonate de zinc sous la pression atmosphérique est donnée, en fonction de la composition de la solution solide, par la courbe reproduite figure 6.

Si l'on admet que la solution solide est idéale, la dissociation du carbonate de zinc :



doit être régie par la relation :

$$\log p_{\text{co}^2} = \frac{-Q}{4,57T} + 1,75 \log T + 3,5 + \log \tau_1 - \log (1 - \tau_1)$$

et l'on voit que, connaissant T et τ_1 , il est facile de calculer Q . Faisons par exemple $\tau_1 = 0,5$. La température de dissociation correspondante est, d'après la courbe, de 368° soit 641°K ; on en déduit :

$$Q = 4,57 \times 641 (1,75 \times 2,85 + 3,5) = 24 \text{ C. 6.}$$

En portant cette valeur dans l'équation précédente, il est facile de calculer les températures de dissociation des mélanges de carbonates et d'oxyde de zinc en fonction de la composition de la phase condensée. Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau II qui contient également les valeurs qui ont été déduites de la courbe expérimentale.

On voit que la concordance entre les valeurs observées et calculées est très bonne. Cela ressort encore plus nettement

TABLEAU II

Composition de la phase condensée (molécules ZnO o/o)		1	10	20	40	60	80	90	99
température de dissociation sous 760 mm.	observée .	296	332	348	360	381	412	436	550
	calculée .	247	307	327	357	383	415	442	547

de la comparaison des deux courbes correspondantes. Le fait d'avoir calculé la chaleur de réaction à partir d'une des valeurs expérimentales donne évidemment à ces deux courbes un point commun ; mais leur quasi superposition montre bien que la fonction choisie représente le phénomène de façon satisfaisante. D'ailleurs, il est facile de voir qu'une modification même relativement importante de la valeur de Q n'aurait pour effet que de déplacer la courbe théorique parallèlement à elle-même, sans en changer sensiblement la forme.

Calcul d'une chaleur de formation à partir de données d'équilibre. — Inversement, on sait que la formule de Nernst est fréquemment utilisée pour calculer la chaleur de formation d'un composé à partir de données d'équilibre. Mais si l'on sait qu'un tel emploi de cette formule n'est plus légitime lorsque les phases condensées se dissolvent réciproquement, je ne pense pas que l'on ait jamais montré à quelles erreurs on pouvait s'exposer en l'utilisant quand même.

Examinons à titre d'exemple, ce que l'on obtiendrait dans le cas des nitrates alcalins.

D'après Centnerszwer, le nitrate de potassium commence à se dissocier à 494°C . sous 245 mm. de mercure ; celui de sodium à 476°C . sous 262 mm. On en déduit respectivement :

$$Q = 4,57 \times 767(1,75 \log 767 + 2,8 + 0,5) = 29 \text{ C. 3 au lieu de } 50 \text{ C. 6}$$

et

$$Q = 4,57 \times 749(1,75 \log 749 + 2,8 + 0,47) = 28 \text{ C. } 5 \text{ au lieu de } 46 \text{ C. } 4.$$

On voit que l'ordre de grandeur de la chaleur de réaction n'est même pas respecté. Il n'y a pas lieu d'en être surpris. Nous avons vu en effet précédemment que les phénomènes de miscibilité favorisent de façon considérable la dissociation des corps purs, si bien que les valeurs trouvées en utilisant la formule de Nernst doivent être trop faibles et cela d'autant plus que les coefficients réactionnels des composés condensés miscibles sont plus grands. Or, dans le cas des nitrates, $n_1 = n_2 = 2$.

Le problème du calcul correct de la chaleur mise en jeu dans une réaction comportant des constituants condensés miscibles a déjà été examiné par W. Biltz et H. Muller (¹). Ces auteurs considèrent comme évident qu'il suffit, pour obtenir la valeur cherchée, de calculer la valeur moyenne du logarithme de la pression d'équilibre à une température donnée, pour tout l'intervalle compris entre les deux corps purs, puis de porter le nombre obtenu dans la formule de Nernst.

Il est facile de montrer que cette façon de faire n'est en réalité qu'approchée.

La chaleur de réaction qui, lorsque la solution est idéale, est constante pendant toute la durée de la dissociation, est en effet liée à la pression d'équilibre par la relation :

$$Q = 4,57T(1,75 \log T + C - \log p + n_1 \log \tau_1 - n_2 \log (1 - \tau_1)) \quad (7)$$

La chaleur dQ mise en jeu quand la composition de la phase mixte varie de $d\tau_1$ est donc donnée par l'équation :

$$dQ = 4,57T(1,75 \log T + C - \log p + n_1 \log \tau_1 - n_2 \log (1 - \tau_1))d\tau_1$$

d'où, en désignant par A et B les coefficients qui ne sont fonction que de la température :

(¹) *Z. Anorg. chem.*, **163** (1927), 274 et 285.

$$dQ = (A - B \log p + B(n_1 \log \tau_1 - n_2 \log (1 - \tau_1)) d\tau_1$$

et

$$\begin{aligned} Q &= A - B \int_0^1 (\log p) d\tau_1 + B \int_0^1 (n_1 \log \tau_1 - n_2 \log (1 - \tau_1)) d\tau_1 \\ &= A - B (\log p)_{\text{moyen}} + 0,43B(n_2 - n_1) \end{aligned} \quad (8)$$

Nous voyons donc que, même si l'on admet que la phase mixte est assimilable à une solution idéale, la méthode de Biltz et Muller ne fournit une valeur exacte que si $n_2 = n_1$. Déjà pour $n_2 - n_1 = 1$ le troisième terme n'est pas négligeable ; ainsi, pour $T = 1000^\circ \text{K}$, on commettrait une erreur de 2 Kg. C. en n'en tenant pas compte.

La différence provient de ce que ces auteurs ont implicitement admis que les variations de la pression d'équilibre en fonction de la composition de la phase mixte étaient dues à des modifications de la chaleur de réaction. S'il en était ainsi, leur méthode serait rigoureuse, que la solution puisse ou non être considérée comme idéale, mais nous avons vu qu'il n'en est rien : les variations de la chaleur de réaction restent toujours faibles et ne jouent en réalité qu'un rôle secondaire.

Au surplus, comme la formule (8) n'est valable que si la solution est idéale, la méthode de Biltz et Muller ne peut jamais fournir qu'une valeur approchée de la chaleur de réaction, même si $n_1 = n_2$. Les écarts que présentent les valeurs réelles des pressions d'équilibre par rapport aux valeurs idéales ont en effet pour origine non seulement les légères variations de la chaleur de réaction en fonction de la composition de la phase mixte, dont la méthode de Biltz et Muller tiendrait automatiquement compte si elles étaient seules à intervenir, mais ces écarts proviennent en outre de ce que les potentiels chimiques des corps miscibles ne sont plus alors proportionnels à leurs titres, ce qui introduit dans le calcul de Q un terme correctif analogue au terme en $(n_2 - n_1)$, mais dont il est impossible de tenir compte.

En pratique, il est cependant certain que la méthode de

Biltz et Muller permettra de calculer l'ordre de grandeur de la chaleur mise en jeu dans la réaction. Mais il faut remarquer qu'elle exige que l'on fasse l'étude complète de l'équilibre à une température donnée, en fonction de la composition de la phase condensée, ce qui représente un travail long et délicat, et n'est en outre pas toujours possible. Dans le cas de la dissociation des nitrates alcalins par exemple, pour lesquels $n_1 = n_2 = 2$, il est facile de voir en se reportant à l'équation (5) :

$$p = \pi \frac{\tau_1^2}{(1 - \tau_1)^2}$$

que la pression de l'oxygène à l'équilibre sera 10^8 fois plus grande lorsque le mélange contiendra 99 o/o de nitrate que lorsqu'il n'en contiendra que 1 o/o, ce qui rend impossible l'étude complète de cette dissociation à une température donnée.

TABLEAU III

Composition de la phase condensée (Molécules de nitrite o/o)	Sodium			Potassium		
	Cal- culée	Moyenne	Déduite de mesures thermo- chimiques	Cal- culée	Moyenne	Déduite de mesures thermo- chimiques
1	46,0	43,7	46,4	45,6	44,8	50,6
2	44,0			45,0		
3	43,6			44,7		
5	42,4			44,5		
7	42,5			44,4		

L'emploi de la formule (7) doit par contre permettre d'obtenir l'ordre de grandeur de la chaleur de réaction à partir d'un petit nombre de mesures. Théoriquement même, une seule expérience serait suffisante.

Voyons donc ce que l'on obtient en utilisant cette formule dans le cas des nitrates alcalins. Les résultats obtenus, à partir des données de Centnerswzwer, sont groupés dans le tableau III.

Pour le nitrate de sodium, la concordance est assez satisfaisante, surtout si l'on tient compte du fait que $n_2 = 2$; elle l'est un peu moins pour celui de potassium. Mais dans les deux cas, l'ordre de grandeur de la chaleur de réaction est conservée.

Je n'ai pas d'exemple à donner pour $n_2 = 1$. On peut cependant montrer que les deux valeurs obtenues en utilisant la formule de Nernst et en employant la relation (7) seraient dans ce cas beaucoup moins éloignées l'une de l'autre. Centnerszwer a en effet calculé, par le premier procédé, la chaleur de formation du carbonate de zinc. Il a trouvé :



En tenant compte de la miscibilité, nous avons obtenu précédemment 24 C. 6.

On peut de même, à partir des quelques données de Centnerszwer, calculer la chaleur de formation du carbonate de thallium, à partir de l'oxyde et du gaz carbonique. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV, leur valeur moyenne est de 27 C. 3.

La formule de Nernst, appliquée en utilisant la température de commencement de dissociation du carbonate de thallium pur, fournit 24 C. 6.

On voit que dans ce cas encore, où $n_2 = 1$, les valeurs trouvées de ces deux façon ne sont pas très éloignées l'une de l'autre.

Ces quelques exemples nous montrent que si l'on veut

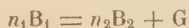
TABLEAU IV

Composition de la phase condensée (Molécules Ti_2O o/o)	9	17	23	29
Température de dissociation sous la pression atmosphérique.	377	383	392	401
Chaleur de formation calculée.	27,8	27,3	27,1	27,1
Moyenne	27,3			

déterminer une chaleur de réaction à partir de mesures d'équilibre effectuées dans des conditions où les composés condensés sont miscibles, on ne doit pas utiliser pour les calculs les résultats des mesures effectuées au voisinage immédiat de l'un des corps purs. Il suffira par contre, pour obtenir un ordre de grandeur assez satisfaisant de la chaleur de réaction cherchée, de mesurer un petit nombre de tensions de dissociation, à des températures déterminées et pour des compositions connues, puis d'appliquer la formule (7).

Influence d'un corps chimiquement inerte, mais dissolvant l'un des corps réagissant. — Les relations que nous venons d'examiner se généralisent très facilement. J'insisterai cependant sur le point suivant.

Considérons une réaction monovariante telle que :



dans laquelle B_1 et B_2 sont des constituants condensés *non* miscibles et G un composé gazeux. Le seul fait d'ajouter au système une matière étrangère ne pouvant entrer en réaction avec aucun des corps présents, mais susceptible de dissoudre l'un des constituants B_1 ou B_2 , modifiera la tension d'équili-

bre du gaz G. Si en particulier le corps étranger dissout le constituant B_2 , la pression d'équilibre en sera augmentée, et comme dans ce cas il sera possible d'abaisser à volonté le titre τ_2 du constituant B_2 , les effets observés pourront être extrêmement importants. Nous avons ainsi l'explication des observations de R. Schenck ⁽¹⁾ et nous comprenons notamment pourquoi le simple fait d'ajouter de l'or à de l'oxyde cuivreux augmente de façon considérable la tension de dissociation de cet oxyde.

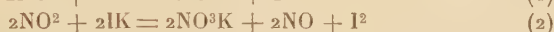
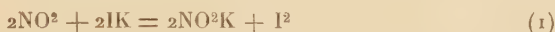
C'est également pour la même raison que, fait connu depuis longtemps des métallurgistes, les oxydes des métaux tels que le chrome ou le manganèse sont plus facilement réduits lorsque l'on opère en présence de fer.

(1) 14^e Congrès de chimie industrielle, Paris, 21-27 octobre 1934.

CHAPITRE II

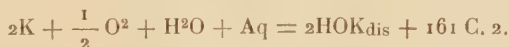
APPLICATION DES RÉSULTATS DU CHAPITRE PRÉCÉDENT A L'ÉTUDE DE L'ACTION DE L'AZOTYLE SUR L'IODURE DE POTASSIUM SEC

De même que pour les réactions ayant lieu en solution aqueuse, on peut imaginer que l'azotyle attaque l'iodure de potassium solide avec formation d'iode, de nitrosyle, de nitrite et de nitrate de potassium :

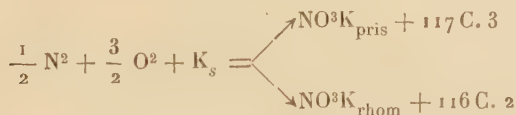


Examinons donc du point de vue thermodynamique les conditions de possibilité de ces deux réactions.

Les chaleurs de formation de ces différents composés, telles qu'on les trouve dans les tables de constantes, n'ont pas toujours été déduites de données expérimentales absolument comparables. Je les ai par suite recalculées, en partant des valeurs dont je me suis servi pour obtenir les chaleurs de formation des nitrites ⁽¹⁾ :

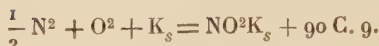
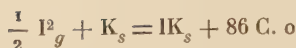


En utilisant les chaleurs de neutralisation et de dissolution mesurées par Berthelot ⁽²⁾ on trouve alors :

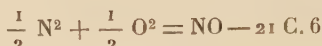


⁽¹⁾ *Loc. cit.*, 35.

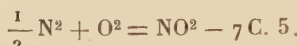
⁽²⁾ *Thermochimie*, 104, 181, 193.



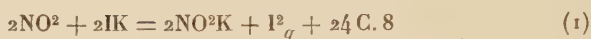
En adoptant enfin pour les chaleurs de formation des oxydes de l'azote les valeurs déterminées par Berthelot ⁽¹⁾ :



et



On obtient :



et



Le nitrite et le nitrate de potassium étant complètement miscibles, le système constitué par l'ensemble des composés qui interviennent dans ces réactions comporte quatre constituants indépendants et trois phases. Il est donc trivariant. Si l'on désigne alors par τ_1 le titre en nitrite de potassium dans la phase mixte, et si l'on admet que celle-ci est assimilable à une solution idéale, les conditions d'équilibre seront définies par les relations suivantes ⁽²⁾, qui dérivent directement des formules établies précédemment :

$$\text{K}_1 = \frac{p_{\text{I}_2}}{p_{\text{NO}^2}^2} \times \tau_1^2 \quad \log \text{K}_1 = \frac{24800}{4,57\text{T}} - 1,75 \log \text{T} - 3 \quad (1)'$$

$$\text{K}_2 = \frac{p_{\text{NO}}^2 \times p_{\text{I}_2}}{p_{\text{NO}^2}^4} \times (1 - \tau_1)^2 \quad \log \text{K}_2 = \frac{47200}{4,57\text{T}} - 1,75 \log \text{T} - 3 \quad (2)'$$

L'étude expérimentale complète serait extrêmement lon-

⁽¹⁾ *Loc. cit.*, 51.

⁽²⁾ Constante chimique du nitrosyle : 3,5 de l'azotyle NO^2 : 3,5 et de l'iode : 4.

gue, et je me suis contenté d'examiner un cas particulier, celui où une partie du système est maintenue à la température ambiante, ce qui fixe la tension de la vapeur d'iode. Le mélange de sels étant porté à une température constante, la pression d'équilibre de l'azotyle ne dépend plus alors que de la composition de la phase mixte. Cette pression d'équilibre se déduit des relations (1)' :

$$\log p_{\text{NO}^2} = \frac{1}{2} (\log p_{\text{I}^2} - \log K_1) + \log \tau_1 \quad (3)$$

ce qui, en posant :

$$\frac{1}{2} (\log p_{\text{I}^2} - \log K_1) = \log \alpha$$

donne pour p_{NO^2} :

$$p_{\text{NO}^2} = \alpha \tau_1. \quad (4)$$

Sachant qu'à 16° C., $\log p_{\text{I}^2} = -3,7$ (1) on obtient facilement, à différentes températures, les valeurs correspondantes de α ; celles-ci sont rassemblées dans le tableau V. On voit

TABLEAU V

T	273	373	473	573	673
Log K_1	+ 12,6	+ 7,0	+ 3,8	+ 1,6	+ 0,1
Log α (atmosphères).	9,8	6,6	4,2	3,3	2,1
α en mm. de mercure.	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0,1	1,5	9

qu'elles sont toujours très faibles, si bien que jusqu'à 400° l'absorption de l'azotyle par l'iodure de potassium solide

(1) Calculé d'après la formule de Dewar, *Chem. News*, 78 (1878), 328
 $\left(\log p = 10,0392 - \frac{3137}{T} \right) (p \text{ en mm. — } T \text{ absolu}).$

doit pouvoir être considérée comme totale. Au-dessus de cette température, les phénomènes se compliqueraient beaucoup, car le nitrite commencerait à se décomposer en donnant des oxydes de potassium et de l'azote.

La pression de l'azotyle une fois définie, celle du nitrosyle l'est également. On l'obtient en combinant les relations (2)' et (3) :

$$\log p_{\text{NO}} = \frac{1}{2} (\log p_{\text{I}_2} - 2 \log K_1 + \log K_2) + 2 \log \tau_1 - \log (1 - \tau_1)$$

d'où en posant :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (\log p_{\text{I}_2} - 2 \log K_1 + \log K_2) &= \log \beta \\ p_{\text{NO}} &= \beta \frac{\tau_1^2}{1 - \tau_1} \end{aligned} \quad (5)$$

Les valeurs de β sont rassemblées dans le tableau VI.

TABLEAU VI

T	273	373	473	573	673
Log K_2	30,5	20,2	14,1	10,2	7,35
Log β	0,8	1,25	1,4	1,6	1,75
β (atmosphères).	6	18	25	40	56

Il est facile de voir qu'en l'absence de miscibilité, l'état stable correspondrait à la formation exclusive de nitrate, suivant la réaction (2). Dans ces conditions en effet, la pression d'équilibre du nitrosyle serait égale à β , ce qui revient à dire que tant que la pression de ce gaz serait inférieure à cette valeur, la pression de l'azotyle serait elle-même plus petite que x . Le nitrite de potassium ne pourrait donc pas subsister dans le système : l'iode l'attaquerait avec

dégagement de peroxyde d'azote, lequel disparaîtrait immédiatement avec formation de nitrate et de nitrosyle.

Les valeurs de β étant très élevées, la formation de nitrite de potassium ne serait pas possible dans les conditions où l'on travaille généralement au laboratoire.

Mais la solubilité réciproque du nitrate et du nitrite de potassium va modifier profondément ces conditions d'équilibre.

La pression d'équilibre du nitrosyle décroît en effet à mesure que la quantité de nitrate augmente et, pour des mélanges très riches en nitrate, elle devient relativement très petite. Ainsi, si l'on fait par exemple $\tau_1 = 0,01$, ce qui correspond à un mélange contenant 99 o/o de nitrate, on obtient :

$$p_{\text{NO}} = \beta \times \frac{(0,01)^2}{0,99} = \beta \times 10^{-4}$$

ce qui à la température ambiante correspond à une pression de nitrosyle :

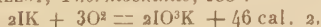
$$p_{\text{NO}} = 6,10^{-4} \text{ atmosphères} = 0 \text{ mm. 5 de mercure}$$

Nous voyons donc qu'à l'équilibre, il pourra y avoir une quantité importante de nitrite de potassium. Pour $p_{\text{NO}} = 1$ par exemple, la proportion de nitrite devra être voisine des nombres du tableau VII.

TABLEAU VII

Température centigrade	0	100	200	300	400
Molécules NO^2K o/o	33	21	18	15	13

(¹) D'après BERTHELOT, *Thermochimie*, 188 :



On pouvait également envisager comme possible la formation d'iodate (¹) :



mais nous allons voir que les réactions étudiées précédemment excluent de façon à peu près certaine cette éventualité.

Calculons à cet effet le rapport des pressions du nitrosyle et de l'azotyle à l'équilibre ; les deux relations :

$$K_3 = \frac{p_{\text{NO}}^3}{p_{\text{NO}^2}^3} \quad \log K_3 = \frac{3600}{4,57T}$$

conduisent aux valeurs rassemblées dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

T	273	373	473	573	673
$1/3 \log K_3$	0,96	0,7	0,55	0,46	0,39
$\frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}^2}}$	9	5	3,5	2,9	2,4

Or, d'après les relations (4) et (5), on a obligatoirement :

$$\frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}^2}} = \frac{760 \beta \frac{\tau_1^2}{1 - \tau_1}}{\alpha \tau_1} = \frac{760 \beta}{\alpha} \times \frac{\tau_1}{1 - \tau_1}$$

expression qui, toutes choses égales d'ailleurs, est minima lorsque la phase mixte est très riche en nitrate. Pour $\tau_1 = 0,01$ on trouve par exemple :

$$\frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}^2}} = \frac{7,6\beta}{\alpha}$$

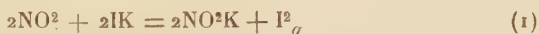
et en remplaçant α et β par leurs valeurs, à différentes températures, on obtient les nombres du tableau IX.

TABLEAU IX

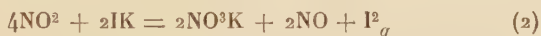
T	273	373	473	573	673
$\frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}^2}} = \frac{7,6 \beta}{\alpha}$	$9 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^2$	47

On voit que dans les conditions envisagées précédemment, la pression du nitrosyle en équilibre avec de l'iode, de l'iodure, du nitrite et du nitrate de potassium est de beaucoup supérieure à celle qui correspond à l'existence possible d'iodates, sauf peut-être lorsque la température atteignant 400° C, le nitrite de potassium n'est en même temps présent qu'en toute petite proportion.

Il est donc tout à fait vraisemblable que nous n'aurons affaire qu'aux deux réactions :



et



Etude expérimentale. — Examinons donc ce qui se passe lorsque l'on fait réagir le peroxyde d'azote sur de l'iodure de potassium solide.

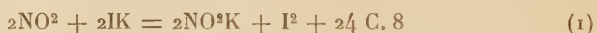
Quelques essais préliminaires m'ont montré que de l'iode est aussitôt libéré, mais que la réaction se ralentissant immédiatement, l'absorption totale de l'azotyle ne peut guère être obtenue que si l'on opère en tube scellé.

Les expériences ont par suite été effectuées en introduisant dans un tube, d'une part 3 à 4 g. d'iodure de potassium passant au tamis 100 et préalablement bien desséché par un séjour prolongé dans une étuve à 120°, d'autre part une ampoule contenant environ 0 g. 3 d'azotyle et que l'on place entre deux tiges de verre qui permettront de la briser au

moment voulu. On étire alors le tube, puis on fait le vide et on scelle. On introduit ensuite dans un four réglé à la température choisie la partie de l'appareil qui contient l'iodure, en laissant à la température ambiante celle où se trouve l'ampoule d'azotyle.

Comme on l'a déjà dit, de l'iode apparaît aussitôt que l'on brise l'ampoule ; mais même si l'on opère à une température relativement élevée, à 350° par exemple, il faut environ 20 à 30 minutes pour que la réaction soit terminée. Il peut paraître surprenant que la réaction ne soit pas beaucoup plus rapide à 300° qu'au voisinage de 20° ; mais lorsque la température s'élève, la proportion de vapeur d'iode présente dans la phase gazeuse devient rapidement plus importante et la diffusion de l'azotyle s'en trouve considérablement ralentie. Ce phénomène est même si important que lorsqu'on n'agit pas le tube après la rupture de l'ampoule, la vapeur d'iode ne commence à se déposer sur les parois froides qu'au bout d'une 1/2 heure ; l'azotyle reste de même très longtemps dans la zone extérieure au four et dans ces conditions la réaction n'est pas terminée avant 2 ou 3 heures.

Deux séries d'essais ont tout d'abord été effectuées afin de s'assurer que, conformément aux prévisions, les deux réactions :



étaient bien seules à avoir lieu.

La première série a tout simplement consisté à extraire le nitrosyle, une fois la réaction terminée, puis à dissoudre les sels solides dans la plus petite quantité d'eau possible et à rechercher si la solution obtenue ne contenait pas d'iodate de potassium. Dans le cas actuel, cette recherche est très facile, car l'iode s'étant condensé dans la partie froide du tube, la solution à examiner est à peu près incolore. Pour toute la zone de température étudiée, qui s'étend de 0° à 350°, je n'ai

jamais observé la formation de la moindre trace d'iodate.

Dans la deuxième série d'essais, on extrayait le nitrosyle et on en mesurait le volume; on dosait ensuite l'iode libéré et le nitrite de potassium formé ⁽¹⁾. Les résultats ainsi obtenus m'ont montré que les réactions (1) et (2) sont bien pratiquement les seules qui aient lieu. Il faut cependant signaler que la proportion d'azote contenu dans le nitrosyle est un peu plus élevée que lorsqu'on effectue ces mêmes réactions en solution aqueuse. Quand la température à laquelle on opère est supérieure à 250° ou 300°, la proportion d'azote formée atteint souvent 2 à 3 o/o et même parfois 4 o/o.

Je me suis ensuite préoccupé de rechercher comment variait l'importance relative des réactions (1) et (2) en fonction des conditions expérimentales. Sauf lorsque l'on effectue les réactions à la température ambiante, les résultats ne sont pas très constants.

Aux environs de 20°, la quantité d'azotyle qui donne naissance à du nitrite de potassium est toujours inférieure à 2 o/o, et l'on obtient d'ailleurs des résultats tout à fait analogues en utilisant des mélanges de nitrosyle et d'azotyle, même si leur composition est voisine de celle de l'anhydride azoteux, et si, la réaction terminée, la pression du nitrosyle atteint 2 atmosphères.

Plus de 98 o/o de l'azotyle présent réagissent donc suivant l'équation :



C'est, je crois, la première réaction de chimie minérale que l'on connaisse dans laquelle un mélange d'oxydes de l'azote ayant la composition de l'anhydride azoteux réagisse exclusivement à l'état de peroxyde d'azote.

On pouvait se demander si la formation des 1 à 2 o/o de nitrite de potassium que l'on trouve toujours à côté du nitrate n'était pas due à la présence d'une trace d'humidité ;

(1) En utilisant les méthodes déjà décrites,

on se souvient en effet que l'azotyle réagit très rapidement sur les solutions concentrées d'iodure de potassium en produisant principalement du nitrite. Je ne pense pas qu'il en soit ainsi : lorsque l'on a séché l'iodure de potassium dans le tube même où l'on effectuera la réaction, en le portant vers 120° , dans le vide et en présence d'anhydride phosphorique, il se forme encore de petites quantités de nitrite.

De toutes façons, on voit que les résultats obtenus ne correspondent pas du tout à ceux que laissait prévoir l'étude thermodynamique, puisqu'à 20° , et sous une atmosphère de nitrosyle, il aurait dû se faire environ 30 o/o de nitrite de potassium. Mais peut-être les cristaux mixtes de nitrite et de nitrate de potassium ne se forment-ils pas dans ces conditions.

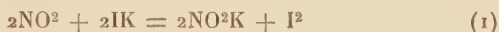
Lorsque la température s'élève, la proportion de nitrite de potassium formé augmente et, si l'on s'arrange pour que la pression du nitrosyle soit en fin de réaction voisine de 1 atmosphère, il semble au premier abord que l'on se rapproche des résultats prévus. Ainsi, vers 100° , la proportion d'azotyle transformée en nitrite est de l'ordre de 15 à 20 o/o, elle augmente encore un peu jusque vers 200° puis semble ensuite diminuer lorsque la température continue à s'élever ; au voisinage de 300° , elle n'est plus guère que de 10 o/o. Or, les valeurs calculées sont précisément de cet ordre de grandeur : 21 o/o à 200° et 15 o/o à 300° .

Mais il paraît indifférent de modifier le volume offert aux gaz et l'on peut ainsi abaisser ou élever la pression du nitrosyle formé sans influencer les résultats. Tant que l'on ne dépasse pas 200° , la durée de l'expérience ne semble pas non plus avoir grande importance, et l'on peut également porter le tube tout entier à la température choisie, ce qui élève considérablement la tension de la vapeur d'iode, sans observer de variations bien nettes de la proportion d'azotyle qui donne naissance à du nitrite.

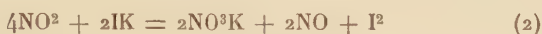
Enfin, l'introduction d'oxygène ne supprime pas du tout

la formation de ce dernier sel, dont la proportion reste au contraire voisine des valeurs précédentes. Or, dans ces conditions, la pression du nitrosyle étant pratiquement nulle, des nitrates seuls devraient apparaître.

Ces faits donnent à penser que le nitrosyle n'intervient pas dans le phénomène et que les deux réactions :



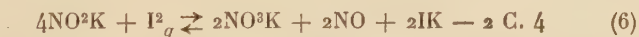
et



qui d'ailleurs sont toutes deux très fortement exothermiques, ont lieu indépendamment l'une de l'autre, si bien que l'état d'équilibre ne serait jamais atteint dans ces conditions.

En présence d'oxygène, et la formation de petites quantités d'azote mise à part, les réactions (1) et (2) sont d'ailleurs toujours les seules qui aient lieu. En effet, il ne se forme pas d'iodate de potassium, et la quantité d'iode libérée est toujours très voisine d'un atome par molécule NO^2 mise en œuvre.

Les conditions d'équilibre n'ayant vraisemblablement pas été atteintes dans les essais précédents, on aurait pu chercher à les obtenir en prolongeant les expériences pendant une durée suffisante. Mais comme il n'est pas commode de suivre l'évolution d'une réaction se passant en vase clos, j'ai trouvé préférable de déterminer ces conditions en étudiant la réaction :



qui résulte de la superposition des réactions (1) et (2) et comporte de ce fait exactement les mêmes états d'équilibre. Si l'on désigne par K_4 la constante de cet équilibre, il est en effet facile de voir que l'on a bien l'identité :

$$K_4 = \frac{K_2}{K_1^2}.$$

Sous la pression de vapeur de l'iode à 16° C., la pression d'équilibre du nitrosyle sera donc donnée par la relation (5) :

$$p_{\text{NO}} = \beta \frac{\tau_1^2}{1 - \tau_1} \quad (8)$$

Les essais ont été effectués en utilisant du nitrite de potassium préparé par double décomposition entre le nitrite d'argent et le chlorure de potassium. Le sel ainsi obtenu, une fois séché dans le vide vers 80°, en présence d'anhydride phosphorique, contenait plus de 99,9 o/o de nitrite et fondait à 440°, en parfait accord avec les récentes déterminations de J. Bureau (1).

Afin d'obtenir des mélanges bien homogènes de nitrite et de nitrate de potassium, ces deux sels étaient fondus simultanément. Lors du refroidissement, il se forme ainsi des cristaux mixtes qui se broient très facilement. Les mélanges contenant moins de 15 o/o de nitrite étaient obtenus en partant de nitrate de potassium pur et du mélange nitrite-nitrate à point de fusion minimum, lequel reste homogène lors de la solidification.

Quelques essais ont tout d'abord été effectués en tubes scellés, afin de s'assurer que l'équation (6) représente bien le phénomène. La réaction a été réalisée dans les deux sens, c'est-à-dire soit en faisant réagir du nitrosyle sur un mélange d'iodure et de nitrate de potassium, soit en attaquant du nitrite de potassium par de la vapeur d'iode. Dans le premier cas, on mesurait le volume de nitrosyle disparu et les quantités de nitrite et d'iode formées ; dans le second, on dosait le nitrite disparu et le nitrosyle qui avait pris naissance. Les résultats obtenus ont toujours satisfait très exactement à l'équation (6). J'ai vérifié en outre qu'il ne se formait ni iodate, ni alcali libre. On pouvait dès lors déterminer les conditions d'équilibre de cette réaction. On se souvient

(1) *C. R.*, 200 (1935), 395.

que dans le cas particulier que nous avons choisi, il suffit de mesurer la pression du nitrosyle en équilibre avec une phase mixte de composition connue. A cet effet, deux séries d'expériences ont été effectuées, l'une à 300°, l'autre à 350°, en opérant de la manière suivante :

Le mélange de nitrate, de nitrite et d'iodure de potassium, préalablement rendu homogène par une agitation prolongée, est introduit au fond d'un tube de pyrex ayant la forme représentée figure VII. On y place ensuite deux petites nacelles, l'une en B garnie d'anhydride phosphorique, l'autre en C remplie d'iode, puis on scelle en D. On met la tubulure E en relation avec une trompe à mercure, on fait le vide, puis on ferme en G d'un trait de chalumeau.

Le mélange de sels est alors porté à 100° pendant environ une demi-journée, afin de le débarrasser des dernières traces d'eau qu'il contient. On adapte ensuite sur F un caoutchouc en relation avec une trompe à mercure, on fait le vide dans les canalisations, on brise la pointe, puis, après avoir fait pénétrer un volume convenable de nitrosyle, on scelle enfin en H. Le tube est alors introduit dans un four que l'on porte à la température choisie. La partie du tube qui se trouve à l'extérieur du four doit être suffisamment longue pour que l'iode soit à la température ambiante ; si cette condition est réalisée, l'iode ne diffuse pas de C en D. Au cours de ces essais, la température au voisinage immédiat de la partie C a toujours été très voisine de 16° C.

Pour les expériences dans lesquelles la pression d'équilibre est supérieure à une atmosphère, on remplace le manomètre de la figure 7 par un tube en U. Le nitrosyle est alors introduit dans l'appareil en refroidissant le petit tube latéral α par de l'air liquide.

L'expérience une fois terminée, le nitrosyle est extrait et analysé. Il contient généralement 2 à 3 o/o d'azote ; celui-ci peut provenir soit d'une décomposition spontanée du nitrosyle, soit d'une réaction secondaire du nitrosyle sur les sels

présents. Mais comme la solution obtenue en reprenant ces sels par l'eau est toujours absolument neutre et exempte d'iodate, cette formation d'azote ne modifie pas la nature des composés en présence, ni par conséquent les conditions d'équilibre. Il suffit donc, pour obtenir la pression d'équilibre véritable, de corriger la pression lue d'une quantité correspondant à la teneur en azote du nitrosyle recueilli.

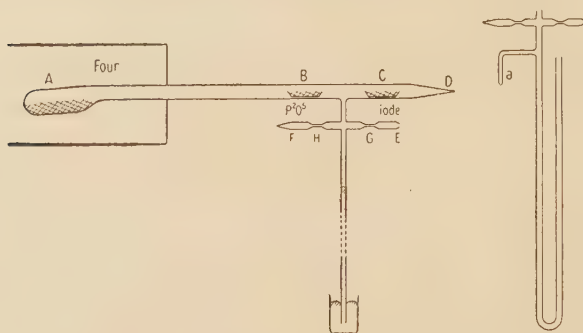


Fig. 7. — Action réversible de la vapeur d'iode sur le nitrite de potassium sec.

Naturellement, le mercure du manomètre est toujours légèrement attaqué par la vapeur d'iode, mais ceci n'est pas gênant. On peut d'autre part être certain que, conformément aux prévisions, la quantité d'azotyle présente dans la phase gazeuse est absolument négligeable ; dans le cas contraire, le mercure serait en effet attaqué avec formation de pellicules noirâtres que l'on ne saurait confondre avec l'iodure de mercure.

Le phénomène étudié est parfaitement réversible, et l'action de l'iode sur le nitrite, de même que celle du nitrosyle sur le mélange de nitrate et d'iodure sont assez rapides au début ; mais les vitesses de ces réactions diminuent assez vite ; aussi, lorsque l'on part de conditions éloignées de celles qui correspondent à l'équilibre, celui-ci n'est guère atteint qu'au bout d'un mois à 350° et de deux mois à 300°.

Les mesures ont été effectuées en déterminant tout d'abord les conditions approximatives de l'équilibre, par extrapolation

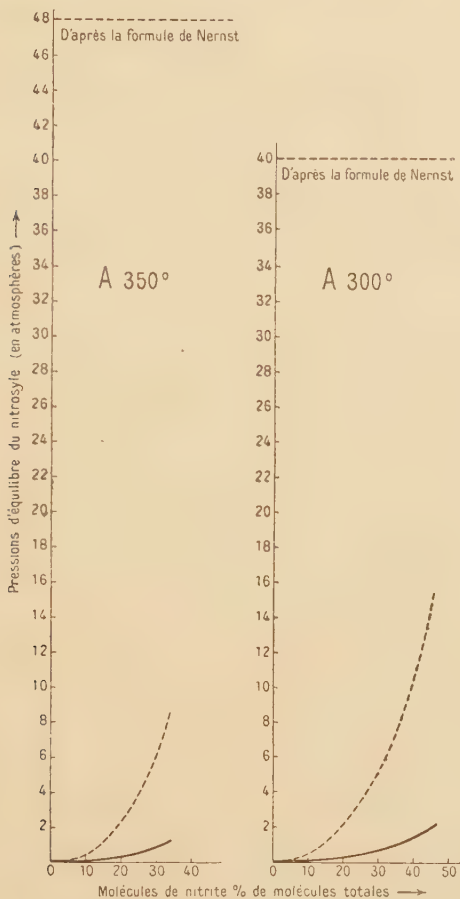


Fig. 8. — Action réversible de la vapeur d'iode sur le nitrite de potassium sec.

Pression d'équilibre du nitrosyle } Valeurs calculées - - -
 Valeurs observées —

tion des résultats obtenus au bout d'une quinzaine de jours de chauffage. Pour préciser la valeur de la pression du

nitrosyle à l'équilibre, on partait ensuite de mélanges nouveaux et en se plaçant dès le début dans les conditions définies précédemment. Les variations de composition de la phase mixte restent alors très faibles et la pression du nitrosyle se stabilise au bout de quelques jours.

Les pressions d'équilibre mesurées de cette façon et calculées d'après la formule (5) sont groupées côte à côte dans le tableau X. Toutes choses égales d'ailleurs, les pressions d'équilibre varient peu avec la température, ce qui est naturel, vu la petitesse de l'effet thermique accompagnant la réaction. Portés sur un graphique les résultats obtenus conduisent aux courbes de la figure 8.

Comme il fallait s'y attendre, les écarts entre les valeurs calculées et mesurées sont assez importants. On voit cependant que si l'on tient compte de la miscibilité du nitrite et du nitrate de potassium, en faisant l'hypothèse très simple que la phase mixte est une solution idéale, on peut se faire une idée approchée des conditions d'équilibre véritable ; à 300° par exemple et sous la pression atmosphérique, l'action du nitrosyle sur le nitrate de potassium, suivant la réaction :



se poursuit jusqu'à ce que la proportion de nitrate formé soit de l'ordre de 35 o/o ; l'application de la formule (5) permettrait de fixer *a priori* cette limite aux environs de 15 o/o, alors que l'emploi de la formule de Nernst seule aurait conduit à conclure à l'impossibilité absolue de cette réaction ; on se souvient en effet qu'elle donne 40 atmosphères pour la valeur de la pression d'équilibre.

De même, sous une pression de 0,1 atmosphère de nitrosyle, la réaction se poursuit jusqu'à ce que la concentration en nitrite soit voisine de 10 o/o. La formule 5 indique, dans ces mêmes conditions, une limite de 5 o/o.

Il n'y a pas lieu d'être surpris par de tels écarts, car la réaction étudiée est relativement très complexe. Indépen-

TABLEAU X. — Pression du nitrosyle en équilibre avec de l'iodure, du nitrite et du nitrate de potassium, en présence d'iode sous sa tension de vapeur à 16° C.

1° A la température de 300° C.											
Composition de la phase mixte (Molécules NO ² K 0/0)	1	2,7	3	4,9	9,8	12,4	15,1	19,8	30,2	39,4	45,2
calculée											
Pression du nitrosyle à l'équilibre (en atmosphères)	0,004	0,030	0,036	0,10	0,43	0,70	1,08	1,9	5,2	10,4	15,0
observée (*)	0,05	0,055	0,06(*)	0,06	0,10	0,13(*)	0,20	0,41	0,60	1,29	1,8
2° A la température de 350° C.											
Composition de la phase mixte (molécules NO ² K 0/0)	3			10,4			21,3			32,0	
calculée $p = 48 \frac{\tau_1^2}{1 - \tau_1}$	0,043			0,57			2,6			7,2	
observée (*)	0,07			0,13 (*)			0,46			0,81	

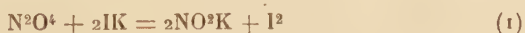
(*) Les essais marqués d'un astérisque ont été effectués dans le sens de formation de nitrosyle, les autres en sens inverse.

(*) Les essais marqués d'un astérisque ont été effectués dans le sens de formation de nitrosyle, les autres en sens inverse.

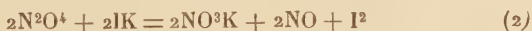
damment de la phase mixte, elle fait en effet intervenir un constituant solide pur dont la solubilité dans cette dernière n'est peut-être pas nulle. De plus, les coefficients réactionnels des composés condensés solubles l'un dans l'autre ne sont pas les mêmes dans les deux membres, ce qui exagère encore l'influence de la miscibilité. Enfin, la chaleur mise en jeu dans la réaction est très faible (2 C. 4), si bien que la chaleur de dissolution du nitrite dans le nitrate n'est plus négligeable; il en résulte une modification appréciable et progressive de la chaleur de réaction, et par suite de l'allure de la courbe qui représente le phénomène.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'analyse complète des produits qui se forment dans l'action du peroxyde d'azote sur l'iodure de potassium solide ou dissous nous a montré que l'on peut représenter convenablement le phénomène par l'ensemble des réactions globales :



et



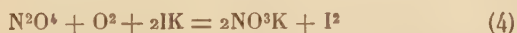
intervenant en proportions convenables.

Ces réactions s'accompagnent toujours de la formation de petites quantités d'azote que l'on retrouve dans le nitrosyle. Il n'y en a jamais plus de 1 o/o lorsqu'on opère en solution aqueuse ; il s'en produit au contraire jusqu'à 4 o/o lorsque l'on fait réagir l'azotyle sur l'iodure de potassium sec à 300°.

En présence d'oxygène, le nitrosyle dégagé s'oxyde au fur et à mesure de sa formation et il finit par s'absorber complètement. Le phénomène se représente alors par les deux équations :



et



qui dérivent directement des réactions (1) et (2). Contrairement à l'opinion de J. N. Pring, il ne se forme pas d'iodate de potassium.

La quantité d'iode libéré est en réalité inférieure d'environ 0,5 o/o à celle qui correspond aux équations (3) et (4). Sans

doute la formation des petites quantités d'azote décelées précédemment est-elle la cause de ce léger déficit.

Raschig et Prahl avaient admis que la quantité d'iode libérée dépassait de 10 o/o la valeur théorique. Un tel excès d'iode ne pourrait provenir que d'une oxydation induite de l'iodure de potassium par l'oxygène, soit au cours de l'action de l'azotyle sur l'iodure, soit même lors de l'oxydation du nitrosyle. Mais même en faisant varier largement les conditions expérimentales, on n'observe jamais la formation d'iode en quantité supérieure à la valeur prévue. L'équivalence analytique $\text{NO}^2 = 1$ entraîne d'ailleurs un certain nombre de conséquences que j'ai vérifiées.

Bien que deux équations chimiques suffisent pour représenter le phénomène dans son ensemble, l'action du peroxyde d'azote sur l'iodure de potassium dissous est en réalité une réaction fort complexe et les proportions respectives de nitrite et de nitrate formés dans des conditions données varient souvent de 15 o/o d'un essai à l'autre. Seule la quantité d'iode libérée reste toujours bien définie.

La proportion d'azotyle qui réagit suivant les équations (1) et (2) dépend cependant surtout de la concentration en iodure de la solution employée. Lorsqu'on dilue celle-ci, on augmente l'importance de la réaction (2). La proportion d'azotyle hydrolysée reste cependant à peu près constante, et voisine de 14 o/o, pour toutes les concentrations comprises entre 60 o/o (saturée) et 35 o/o.

Lors de l'action de l'azotyle sur l'iodure de potassium sec, les proportions de nitrite et de nitrate formés varient également d'un essai au suivant; la proportion de nitrate formée reste cependant toujours très importante. A 20° par exemple, elle n'est jamais inférieure à 98 o/o. Les résultats obtenus ont en outre montré que les réactions (1) et (2) se produisent indépendamment l'une de l'autre et que les états d'équilibre ne seraient atteints qu'en prolongeant considérablement la durée des essais.

Le nitrite et le nitrate de potassium étant entièrement miscibles, tant à l'état liquide qu'à l'état solide, j'ai été amené à examiner les conditions d'équilibre d'un système chimique présentant des phases condensées mixtes. J'ai pu montrer que les résultats observés jusqu'ici dans ce domaine peuvent s'expliquer de façon satisfaisante en admettant que les phases mixtes sont assimilables à des solutions idéales. En faisant cette même hypothèse, on peut, soit calculer l'ordre de grandeur d'une chaleur de réaction à partir d'une seule mesure de tension de dissociation, soit inversement se faire une idée *a priori* sur les conditions d'équilibre d'un système chimique présentant des constituants miscibles, dès que l'on connaît la chaleur mise en jeu dans la réaction.

Les résultats ainsi obtenus ont été appliqués à la prévision des conditions d'équilibre du système trivariant contenant à la fois de l'iode, du nitrosyle, de l'azotyle, du nitrite, du nitrate et de l'iodure de potassium, et les vérifications expérimentales de ces prévisions ont été assez satisfaisantes.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<i>Introduction.</i>	1
PREMIÈRE PARTIE. — <i>Action du peroxyde d'azote sur les solutions d'iodure de potassium.</i>	
<i>Chapitre I.</i> — Généralités et description des méthodes d'analyse.	5
<i>Chapitre II.</i> — Application des méthodes d'analyse pré- cédemment décrites à l'étude des solu- tions obtenues par action de l'azotyle sur l'iodure de potassium dissous.	16
Influence des conditions expérimentales sur l'importance relative des réactions qui rendent compte de l'action de l'azo- tyle sur les solutions d'iodure de potas- sium.	22
<i>Chapitre III.</i> — Action du peroxyde d'azote sur les solu- tions d'iodure de potassium, en pré- sence d'oxygène	26
Quelques conséquences de l'équivalence analytique $\text{NO}^2 = \text{I}$	30
DEUXIÈME PARTIE. — <i>Action des oxydes de l'azote sur l'iodure de potassium solide.</i>	
<i>Introduction.</i>	33
<i>Chapitre I.</i> — Examen des conditions de possibilité des réactions hétérogènes avec phase gazeuze, en cas de miscibilité des phases condensées	35

	Pages
Importance et origine des phénomènes de miscibilité	35
Dissociation des nitrates alcalins. Dis- sociation du carbonate de zinc . . .	40
Calcul d'une chaleur de réaction à partir de données d'équilibre.	44
Rôle joué par un corps qui ne participe pas aux réactions, mais qui dissout l'un des corps réagissants.	49
<i>Chapitre II.</i> — Application des résultats du chapitre précédent à l'étude de l'action de l'azo- tyle sur l'iodure de potassium sec . .	51
Recherche par le calcul des conditions d'équilibre	51
Etude expérimentale.	57
<i>Conclusions générales.</i>	69

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Séparation chimique des radioéléments
artificiels.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 24 Juin 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

